# JOURNAL

FÜR

# PRAKTISCHE

# CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

---

BAND 211.

---

LEIPZIG, 1921—1922.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# JOURNAL

FÜR

# PRAKTISCHE

# CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

---

BAND 211.

---

LEIPZIG, 1921—1922.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# JOURNAL

FÜR

# PRAKTISCHE

# CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

---

BAND 103.

---

**LEIPZIG, 1921—1922.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr 16, senden.

Stichert
8-6-1923

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

# Inhalt

## zu Band 103.

(Neue Folge.)

### Erstes bis viertes Heft.

(November 1921.)

Seite

Fritz Straus und Amadäus Dützmann: Zur Kenntnis ionogen gebundener Halogenatome. 10. Mitteilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan . . . . . 1

Emil Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane . . . 69

Erw. Schwenk: Über eine Kondensationsreaktion der Ameisensäure . . . . . 103

Erw. Schwenk: Darstellung von Oxyanthrachinonen aus Nitroanthrachinonen . . . . . 106

J. V. Dubsky: Die Affinitätsabsättigung der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung. III. Mitteilung. Experimentell ausgeführt von P. Aptekmann . . . . . 109

### Fünftes bis achtes Heft.

(Januar 1922.)

Hans Th. Bucherer und Rudolf Wahl †: Über die 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure (A-Säure) und ihre Derivate . 129

Seite

**Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.**

J. Tröger und Fr. Bolte: Synthese von Benzo-α-pyronderivaten und Aufspaltung des Pyronkerns in diesen Verbindungen . . . . . 163

J. Tröger und W. Menzel: Aufbau von β-arylsulfonierten Chinolinen mit einer Seitenkette in α-Stellung 188

B. M. Margosches und Richard Baru: Über Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffchloride. II. Zur Kenntnis des Sättigungscharakters des Di-, Tri- und Perchloräthylens 216

Arthur Kötz: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation. (Dritte Abhandlung.) Überführungen von Halogenaldehyden über Ketene in Aldehyde und Säuren von A. Kötz und H. Rathert . . . . . 227

Walter Hückel: Die Bedeutung der Atomkonstanten der Verbrennungswärme und der Molekularrefraktion . . 241

H. Finger und Lina Eirich: Neue Synthese von hydroxylierten Benzoylameisensäuren. (Vorläufige Mitteilung.) . 249

## Neuntes bis zwölftes Heft.

(März 1922.)

Hans Th. Bucherer und Rudolf Wahl†: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 9. Mitteilung: Über das Verhalten der 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure (A-Säure) bei den Sulfitreaktionen . . . . . 253

Hans Th. Bucherer und Walther Zimmermann: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 10. Mitteilung: Über das Verhalten des Phenylhydrazinsulfitgemisches, insbesondere gegenüber Aminonaphtolsulfonsäuren und Azofarbstoffen . . . . . 277

**Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.**

161. Ernst Mohr: Zwei spannungsfreie Cycloheptanmodelle . . . . . 316

Seite

K. Brand und H. Collischonn: Über Pyrogallol-dimethyläther-1,3. (1. Mitteilung) . . . . . 329

**Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.**

Hartwig Franzen und Gustav Stäuble: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 7. Mitteilung: Über die bevorzugten Substitutionspunkte an den Naphtolen und am 1-Aminonaphtalin . . 352

**Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.**

F. Mauthner: Die Synthese aromatischer Ketone mit Hilfe der gemischten zinkorganischen Verbindungen 391

# Zur Kenntnis ionogen gebundener Halogenatome.

Von

**Fritz Straus** und **Amadäus Dützmann.**

10. Mitteilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der ehemaligen deutschen Universität Straßburg i/E.[1]) und dem chemischen Institut der Handelshochschule Berlin.]

(Eingegangen am 13. August 1921.)

## 1. Einleitung.

In den letzten Mitteilungen, die vor längerer Zeit über die Einwirkungsprodukte von Phosphorpentachlorid auf Dibenzalaceton und ähnlich gebaute Ketone veröffentlicht worden sind[2]), ist nachgewiesen, daß die Reaktion auf eine 1,4- bzw. 1,6-Addition des Phosphorchlorids an das ungesättigte System —CO.CH:CH— bzw. —CO.CH:CH.CH:CH— zurückgeht; die entstehenden ungesättigten Chloride enthalten sämtlich die Gruppe —CHCl—, sind daher auf das Diphenylchlormethan als Muttersubstanz zu beziehen und leiten sich von ihm dadurch ab, daß der eine Benzolkern von dem Methankohlenstoff durch eine mehr oder weniger lange, ihm konjugierte Kette von Äthylenbindungen getrennt ist:

$C_6H_5.CHCl.C_6H_5$
Diphenylchlormethan

| | | |
|---|---|---|
| $C_6H_5.CO.CH:CH.C_6H_5$<br>Benzalacetophenon | → | $C_6H_5.CCl:CH.CHCl.C_6H_5$<br>1,3-Diphenyl-1,3-dichlor-propen-2 |
| $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$<br>Dibenzalaceton | → | $C_6H_5.CH:CH.CCl:CH.CHCl.C_6H_5$<br>1,5-Diphenyl-1,3-dichlor-pentadien-2,4 |

[1]) Vgl. A. Dützmann, Diss. Straßburg i/E. 1913.
[2]) Ann. Chem. **393**, 236 (1912).

$C_6H_5.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$ → $C_6H_5.CCl:CH.CH:CH.CHCl.C_6H_5$
Cinnamylidenacetophenon — 1,5-Diphenyl-1,5-dichlor-pentadien-2,4

$[C_6H_5.CH:CH.CH:CH]_2.CO$ → $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CCl:CH.CH:CH.CHCl.C_6H_5$
Dicinnamylidenaceton — 1,9-Diphenyl-1,5-dichlor-nonatetren-2,4,6,8

Strukturchemisch war das Problem damit zu einem gewissen Abschluß gekommen.

In diesen bisher nicht zugänglichen ungesättigten Halogenverbindungen verrät das sekundär gebundene Halogen bei seinen Umsetzungen eine stark ausgeprägte „ionogene" Bindung und zeigt qualitativ überraschende Übereinstimmung mit dem Verhalten des Triphenylchlormethans. Obwohl auf diese Zusammenhänge von vornherein stets hingewiesen worden ist, hat sie die Literatur über die Triarylmethylhalogenide nur ungenügend berücksichtigt und damit manche Fingerzeige, die vor Fehlschlüssen bewahren konnten, unbenutzt gelassen.[1])

Die Reaktionen, auf welche diese Parallele begründet worden ist, lassen sich in drei Gruppen unterteilen.[2]) Bei der ersten handelt es sich um umkehrbare Austauschreaktionen, bei denen das Halogen durch Hydroxyl, Methoxyl u. a. ersetzt wird:

$$C_6H_5.CCl:CH.CHCl.C_6H_5 \underset{HCl}{\overset{HOR}{\rightleftharpoons}} C_6H_5.CCl:CH.CH(OR).C_6H_5$$

$$(C_6H_5)_3.CCl \underset{HCl}{\overset{HOR}{\rightleftharpoons}} (C_6H_5)_3.C(OR).$$

[1]) Um ein Beispiel herauszugreifen: Es ist nicht angängig, wie es Schmidlin in seiner Monographie über Triphenylmethyl tut, die gelbe Farbe des Triphenylmethylbromids mit der gelben Farbe der Komplexverbindungen und des Triphenylmethyls selbst in Zusammenhang zu bringen. Auch die den ungesättigten Chloriden entsprechenden Bromide sind gelb und nicht violett, wie eine ähnliche Anreihung an ihre farbigen Molekülverbindungen verlangen würde. Über den Zusammenhang mit ähnlichen Erscheinungen bei Bromiden, wo eine Eigenfarbe des Kations nicht in Frage kommt, vgl. Ann. Chem. **370**, 317 (1909).

[2]) Reaktionen, die sich nur unter Beteiligung der Kohlenstoffatome der ungesättigten Kette abspielen, wie z. B. die anormale Substitution [vgl. Ann. Chem. **393**, 248 (1912) und **401**, 121 (1913)] und die Additionsreaktionen der Lückenbindungen, die also für die Triarylmethylhalogenide ausscheiden, sind in dieser Arbeit außer Betracht geblieben.

Ihre äußere Formulierung fällt aus dem üblichen Rahmen nicht heraus, wohl aber die Leichtigkeit und Geschwindigkeit, mit der sie verlaufen. Wo die neu eintretenden Substituenten, z. B. das Hydroxyl, von der Norm abweichende Eigenschaften zeigen, sind diese wieder beiden Reihen gemeinsam.

Neuartig auch in qualitativer Hinsicht ist für beide Klassen von Halogenverbindungen die leichte Ersetzbarkeit des Chlors durch andere Halogene, für die sich Andeutungen auch bei den Tertiärbutylhalogeniden haben finden lassen.[1]) Sie erfolgt außerordentlich rasch bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren in hydroxylfreien Lösungsmitteln. Die Halogenatome beider Moleküle werden dabei bis zu einem Gleichgewicht gegeneinander ausgetauscht:

$$(C_6H_5)_3CCl + HBr \rightleftarrows (C_6H_5)_3CBr + HCl$$

$$C_6H_5.CCl{:}CH.CHCl.C_6H_5 + HBr \rightleftarrows C_6H_5.CCl{:}CH.CHBr.C_6H_5 + HCl.$$

Ähnlich, wenn auch etwas langsamer, reagieren sie mit den wasserfreien Haloiden des Calciums und den Silberhaloiden. Diese Anklänge an das Verhalten ausgesprochener Haloidsalze führen bei den ungesättigten Halogeniden schließlich zu einer der merkwürdigsten Reaktionen für an Kohlenstoff gebundenes Halogen, für die eine Parallele bei den Triarylmethylhalogeniden nicht möglich ist, weil sie auf der Kombination mit einer Desmotropieerscheinung der ungesättigten Kette beruht.[2]) Die folgende Gleichung gibt die Umsetzung in einer etwas vereinfachten Form:

$$C_6H_5.CCl{:}CH.CHCl.C_6H_5 + C_6H_5.CBr{:}CH.CHBr.C_6H_5 \rightleftarrows$$
$$[C_6H_5.CCl{:}CH.CHBr.C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5.CBr{:}CH.CHCl.C_6H_5].$$

Der intermolekulare Halogenaustausch vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und muß, da Farberscheinungen dabei nicht auftreten, ohne die Mitwirkung farbiger Nebenformen erfolgen.[3]) Von den körperlichen Eigenschaften sei

---

[1]) Ann. Chem. **370**, 323 (1909).

[2]) Ebenda **374**, 125 (1910) und **393**, 268 (1912).

[3]) Der von Gomberg beobachtete Austausch auch des paraständigen Kernhalogens bei substituierten Triphenylmethylhalogeniden scheint dagegen an solche Lösungen gebunden, welche die farbigen Komplexe der Chloride, bzw., nach der Auffassung von Gomberg, die farbigen chinoiden Nebenformen enthalten.

die eine sonst nur für ausgesprochene Salze charakteristische Erscheinung herausgegriffen, daß die Bromide in beiden Fällen gelb, die zugehörigen Chloride farblos sind.[1])

Die dritte Gruppe zusammengehöriger Erscheinungen schließlich beruht auf der Fähigkeit des Halogens, mit Komponenten mannigfacher Art zu tieffarbigen Komplexen zusammenzutreten. Solche Komplexe sind isoliert oder in Lösungen nachgewiesen worden mit: Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid[2]), Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid[3]), Phosphorpentachlorid[4]), Phosgen[5]), Thionylchlorid[6]), Phosphoroxychlorid[7]), Acetylchlorid[8]), Halogenwasserstoffsäuren[9]), Salpetersäure[10]), Halogenen[11]), organischen Nitrilen[12]), Schwefeldioxyd[13]) und Dimethylsulfat.[14]) Die Aufzählung ordnet die Komplexbildner gleichzeitig ungefähr in die Reihenfolge, wie sie selbst zur Beständigkeit der Verbindungen beitragen. Dazu kommen noch farbige Sulfate, die statt des Halogens den Rest der Schwefelsäure enthalten, aus den Chloriden und der Säure unter Salzsäureaustritt entstehen und sich in einem Überschuß der anorganischen Säure charakteristisch gefärbt lösen.[15]) Abgesehen von Perchloraten, die noch nicht untersucht sind, sind bei den ungesättigten Halogeniden also fast alle wichtigen Typen nachgewiesen worden, die aus Triphenylmethylhalogeniden haben dargestellt werden können.[16]) Die

---

[1]) A. a. O.

[2]) Ber. **39**, 2993 u. 3000 (1906); Ann. Chem. **374**, 85 u. 170 (1910).

[3]) Ber. **39**, 2993 (1906); Ann. Chem. **370**, 351 (1909); **374**, 65, 83, 143, 170, 188 (1910).

[4]) Ann. Chem. **374**, 64, 84, 143 (1910).

[5]) Ebenda S. 66.

[6]) Ebenda S. 65, 85, 146, 176.

[7]) Ebenda S. 66, 85, 146.

[8]) Ebenda S. 66, 85, 146.

[9]) Ebenda S. 67, 86, 146, 173, 174, 189.

[10]) Ebenda S. 68, 85, 146, 174.

[11]) Ebenda S. 145, 147, 171, 189.

[12]) Ebenda S. 69, 146, 176.

[13]) Ebenda S. 68, 175, 190.

[14]) Ebenda S. 176.

[15]) Ber. **39**, 2991 (1906); Ann. Chem. **374**, 67, 85, 173 u. a.

[16]) Eine Zusammenstellung vgl. bei Schmidlin: Das Triphenylmethyl S. 107 ff. (Stuttgart 1914).

Beständigkeit der einzelnen Verbindungen schwankt in sehr weiten Grenzen[1]), so daß leicht zerfallende Komplexe nur bei solchen Chloriden zu isolieren waren, deren Fähigkeit zur Komplexbildung besonders ausgesprochen war, andere sich auch dann nur in Lösung bildeten, wenn die eine Komponente in großem Überschuß als Lösungsmittel anwesend war.

Unter diesen farbigen Komplexverbindungen nehmen die Additionsprodukte mit Schwefeldioxyd eine besondere Stellung ein, weil ihre gefärbten Lösungen in einem Überschuß des verflüssigten Gases den elektrischen Strom leiten; die Komplexe selbst konnten in einigen wenigen Fällen isoliert und analysiert werden.[2]) Die Leitfähigkeit der Lösungen war bisher nur in einem Falle[3]) ohne allzu große Genauigkeit festgestellt worden, um mehr qualitativ die Parallele zu den Triarylmethylchloriden[4]) ziehen zu können. In der vorliegenden Arbeit sind derartige Messungen an einem sehr umfangreichen Material genauer durchgeführt, und vor allem auf ihre Abhängigkeit von konstitutiven Änderungen im Bau des Moleküls dieser ungesättigten Halogenverbindungen verfolgt worden. Die Untersuchung knüpft damit an ein Versuchsprogramm an, das in einer Arbeit von Straus und Hüssy[5]) vor längerer Zeit aufgestellt wurde, und bringt eine bereits dort geforderte Ergänzung. Zwischen Konstitution und Leitfähigkeit haben sich leicht übersehbare Zusammenhänge herausgestellt, welche gleichartige Veränderungen im molekularen Bau der einzelnen ungesättigten Chloride sogar mit bestimmten Zahlenfaktoren für die $\mu$-Werte zu verbinden scheinen. Darüber hinaus lassen sich Beziehungen zu den Halochromieerscheinungen der ungesättigten Ketone und zu den charakteristischen Reaktionen der Triarylmethylhalogenide erkennen, welche die auf diesem Gebiet noch schwankenden Ansichten weiter klären. Ehe wir

---

[1]) Vgl. hierzu Ann. Chem. **374**, 44 u. 50 (1910). Die dort noch benutzten Formeln für die Chloride sind inzwischen geändert worden [vgl. Ann. Chem. **393**, 236 (1912)] und durch die im Eingang dieser Arbeit verwendeten zu ersetzen.

[2]) A. a. O.

[3]) Ber. **39**, 2992 (1906).

[4]) Literatur vgl. bei Schmidlin, a. a. O. S. 116.

[5]) Ber. **42**, 2179 (1909); vgl. Abschnitt 4 der vorliegenden Arbeit.

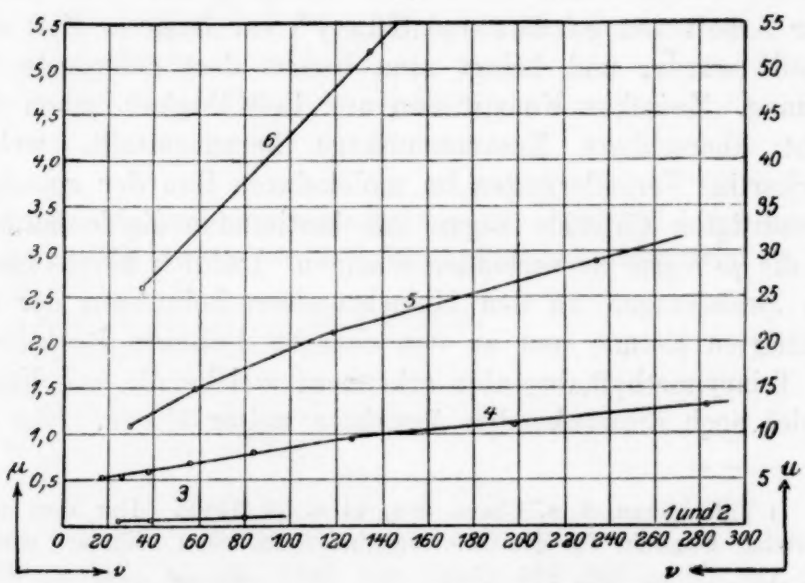
auf diese Zusammenhänge näher eingehen, sollen zunächst die Ergebnisse der Messungen besprochen werden.

### 2. Einfluß von Änderungen im Bau des Moleküls auf die Leitfähigkeit der Chloride.

Die beiden wichtigsten Faktoren, die wir in ihrem Einfluß auf die Leitfähigkeit untersucht haben, sind: die Zahl der konjugierten Doppelbindungen in der ungesättigten Kette, und die Einführung von paraständigen Substituenten in die Benzolkerne.

Die erste dieser beiden Beziehungen ergibt sich aus dem folgenden Kurvenbild; die gemessenen Einzelwerte finden sich im Versuchsteil; wenn dort für ein Chlorid zwei verschiedene Messungsreihen mitgeteilt sind, ist die für die Kurve verwertete mit einem * kenntlich gemacht. Die Kurven 1—5 beziehen sich auf die links angegebenen $\mu$-Werte, Kurve 6 auf die rechts verzeichneten. In dem steileren Anstieg der Kurven mit wachsenden Anfangswerten (vgl. auch Tab. VI) kommt eine entsprechend raschere Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung zum Ausdruck.

I.




1. $C_6H_5.CH_2.Cl$. 2. $C_6H_5.CHCl:C_6H_5$.
3. $C_6H_5.CHCl.CH:CCl.C_6H_5$.
4. $C_6H_5.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_5$.
5. $C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH:CCl.C_6H_5$.
6. $C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH:CCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$.

Die als Muttersubstanzen der ganzen Reihe anzusprechenden Chloride, Benzylchlorid und Diphenylchlormethan, zeigen danach auch in konzentrierter Lösung keine meßbare Leitfähigkeit[1]); diese stellt sich erst ein, wenn eine Äthylenbindung zwischen Methylkohlenstoff und den einen Kern eingefügt wird, und steigert sich proportional der Zahl der eingefügten ungesättigten Bindungen bis zu recht erheblichen Werten für die molekulare Leitfähigkeit. Wir sehen darin die Anhäufung von Restaffinität an den Enden längerer konjugierter Systeme, wie sie von Thiele[2]) angenommen wird, und die demgemäß gesteigerte Inanspruchnahme des Methylkohlenstoffs.

Der Zahlenwert, um den eine neue hinzutretende Lückenbindung den $\mu$-Wert steigert, ist nicht konstant; die Differenzen gehen weit über das Maß hinaus, das durch mögliche Unsicherheiten der Messungen seine Erklärung finden könnte. Allerdings ist auch das zur Verfügung stehende Vergleichsmaterial nicht ganz homogen. Bei dem Übergang vom Propenzum Pentadienderivat (4 und 5) verhalten sich die Leitfähigkeiten ziemlich genau wie 1 : 10, ein Verhältnis, das auch bei den korrespondierenden, im Kern chlorierten Verbindungen (Tab. IV und V) angenähert wiederkehrt. Dagegen stehen vergleichbare $\mu$-Werte der Chloride 5 (1,099) und 6 (26,52), die einem Unterschied von zwei Lückenbindungen entsprechen, im Verhältnis 1 : 26,2, verhalten sich also, gleiche Wirksamkeit der einzelnen Lückenbindung vorausgesetzt, wie $1 : 5{,}12 : 5{,}12^2$. Immerhin scheint mit Sicherheit das eine hervorzugehen, daß der Vorgang unmöglich rein additiv sein kann, sondern daß die Einflüsse in einer Potenzreihe steigen, ähnlich wie es v. Baeyer[3]) für den Einfluß von Substituenten auf die Basizität ungesättigter Ketone und Triphenylcarbinole nachweisen konnte.

Chlorid 6 mit vier konjugierten ungesättigten Bindungen, das aus Dicinnamylidenaceton erhalten worden ist, zeigt bei der Messung Besonderheiten; die farbigen Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd halten sich nicht, sondern verblassen

---

[1]) Für das Benzylbromid hat Walden [Z. physik. Chem. 43, 460 (1903)] festgestellt, daß es praktisch ein Nichtleiter ist.

[2]) Ann. Chem. 306, 102 Anm. (1899); vgl. ferner auch Straus, Ann. Chem. 374, 50 (1910) und Staudinger, ebenda 384, 52 (1911).

[3]) Ber. 35, 3013 (1903).

unter dauernder Zunahme des Widerstands, die sich messend verfolgen läßt. Es ist daher nicht möglich, eine Messungsreihe durch systematische Verdünnung einer und derselben Lösung zu erhalten, sondern wir mußten uns begnügen, Lösungen bestimmter Konzentration einzeln anzusetzen und möglichst rasch zu messen, um wenigstens die Lage der Kurve ungefähr ermitteln zu können. Die Erscheinung kann nicht mit der absoluten Höhe des $\mu$-Wertes zusammenhängen, da die Lösungen um das Vielfache stärker leitender Chloride sich vollkommen unverändert hielten.[1]) Wir beobachteten sie außer bei dem zugehörigen Alkohol und seinem Methyläther, die also das gleiche Kohlenstoffskelett und das gleiche System der Lückenbindungen enthalten, nur noch in einem einzigen Falle, der in anderem Zusammenhang im folgenden noch zu besprechen sein wird. Die chemischen Vorgänge bei dieser Veränderung der Lösungen sind noch nicht aufgeklärt, da die nichtleitenden Zersetzungsprodukte bei unseren vorläufigen Versuchen bis jetzt nicht krystallisierten; es lohnt sich aber vielleicht der Mühe, hier weiter zu suchen, da das Chlorid bei Ausschluß von direktem Sonnenlicht in den übrigen Lösungsmitteln haltbar ist, die Umwandlung also ausgesprochen durch die Komplexbildung und die mit ihr verbundene Veränderung in der Affinitätsverteilung verursacht sein muß.

In den Beispielen der Tabelle ist die ungesättigte aliphatische Kette durch ein zweites Halogenatom substituiert. Daß die Leitfähigkeit von ihm überhaupt beeinflußt wird, ergeben die Kurven 4 und 5; die beiden Chloride sind isomer und unterscheiden sich nur durch die Stellung des Chlors an verschiedenen Kohlenstoffatomen. Der Unterschied ist gleichzeitig bezeichnend für die Empfindlichkeit, mit der der Methylkohlenstoff auf Veränderungen im Molekül reagiert; er läßt aber noch nicht erkennen, wie die Leitfähigkeit überhaupt qualitativ durch die Anwesenheit dieses zweiten Chloratoms geändert wird. Das in der ungesättigten Kette nicht substituierte Chlorid stand uns bisher nur in einem einzigen Falle

[1]) Vgl. hierzu auch den allgemeinen Teil des Versuchsteils. Auch die Berührung mit dem Metall der Elektronen ist nicht die Ursache, da sie in ganz gleicher Weise in gewöhnlichen Glasgefäßen eintritt.

zum Vergleich zur Verfügung, da die Darstellung dieser Verbindungen recht umständlich ist, und die Messung hat ergeben, daß die molekulare Leitfähigkeit durch die Entfernung des Chlors an der ungesättigten Kette auf rund das Zehnfache ihres Wertes gesteigert ist, der Einfluß der ungesättigten Kette durch die Chlorsubstitution also stark gemindert wird. In der folgenden Tabelle sind die $\mu$-Werte für annähernd gleiche Verdünnungen zusammengestellt:

II. Derivate des 1,5-Di-p-chlorphenyl-pentadien-2,4.

| Formel des Chlorids | $v$ | $\mu$ |
|---|---|---|
| a) $Cl.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.Cl$ | 40,86 | 0,381 |
| | 185,0 | 0,640 |
| b) $Cl.C_6H_4.CHCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_4.Cl$ | 37,03 | 2,918 |
| | 224,1 | 8,272 |

Die Schwefeldioxydlösungen dieses Chlorids zeigen nun wieder die im vorangehenden besprochene Eigentümlichkeit, sich unter Bildung nicht leitender Zersetzungsprodukte zu verändern; die Abnahme der Leitfähigkeit ist bis auf den Wert für das reine Lösungsmittel verfolgt worden. Die Zahlen der Tabelle entsprechen daher wieder tunlichst schnell gemessenen Anfangswerten verschieden konzentrierter Lösungen. Die Erscheinung fällt hier um so mehr auf, weil das Chlorid a völlig beständig ist, und die notwendige Stabilität des Moleküls einzig und allein durch die weitere Einführung von Halogen bedingt erscheint.[1]) Man muß wohl daraus und aus der Beeinflussung der Leitfähigkeit schließen, daß das Chloratom den Sättigungszustand der konjugierten Kette weit stärker ändert, als man diesem indifferenten Substituenten im allgemeinen zuzutrauen pflegt, und wir möchten hier eine Störung der Konjugation annehmen, wie sie v. Auwers ähnlich aus spektrochemischen Daten geschlossen hat.[2]) So könnte vielleicht verständlich

[1]) Die gleiche, hier ganz vereinzelt dastehende Unbeständigkeit zeigen die gefärbten Lösungen des Sulfats in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure [Ann. Chem. 393, 266 (1912)].

[2]) Ber. 45, 2794 (1912); vgl. dazu auch Ann. Chem. 393, 249 Anm. (1912).

werden, wenn die Wegnahme des Chlors und die Verlängerung der konjugierten Kette den Methylkohlenstoff und damit Leitfähigkeit und Zersetzlichkeit in gleicher Richtung beeinflussen, da beides die am Ende der Kette sich anhäufende Restaffinität vermehren muß.

Um den Einfluß von Kernsubstituenten auf die Leitfähigkeit der ungesättigten Halogenide festzustellen, sind bis jetzt nur solche Chloride herangezogen worden, deren beide Kerne in Parastellung gleichartig durch Chlor oder Methoxyl substituiert waren. Dieses beschränkte Versuchsmaterial hat aber schon erkennen lassen, daß die Leitfähigkeit durch Kernsubstituenten innerhalb viel weiterer Grenzen geändert werden kann, und zwar wird sie durch Chlor herabgesetzt, durch Methoxyl bis zur Größenordnung der bestleitenden echten Salze gesteigert. Bei der Einschätzung dieser Unterschiede darf aber nicht übersehen werden, daß sie durch eine zweimalige Veränderung verursacht sind, und daß diese ihren Einfluß auf die Leitfähigkeit der Muttersubstanz aller Wahrscheinlichkeit nach nicht einfach additiv, sondern wieder nach einem Potenzgesetz äußern wird.

Da die $\mu$-Werte zu weit differieren, um in Kurvenform in einer Tabelle graphisch dargestellt werden zu können, ist in den folgenden drei Tabellen zunächst der Einfluß der Substituenten zahlenmäßig an Einzelwerten, die ungefähr gleichen Verdünnungen entsprechen, und die aus den im Versuchsteil mitgeteilten Messungsreihen entnommen sind, für die Abkömmlinge von drei Kohlenwasserstoffen erläutert.

III. Derivate des Diphenylmethans.

| Formel des Chlorids | $v$ | $\mu$ |
|---|---|---|
| $C_6H_5.CHCl.C_6H_5$ | 34,31 | — |
| $CH_3O.C_6H_4.CHCl.C_6H_4.OCH_3$ | 27,14 | 5,114 |
| $C_6H_5.CCl_2.C_6H_5$ | 6 | 0,025 [1]) |
| $CH_3O.C_6H_4.CCl_2.C_6H_4.OCH_3$ | 31,29 | 77,0 |

[1]) Nach einer Angabe von Gomberg, Ber. 35, 2405 (1902) bei $t = -16°$.

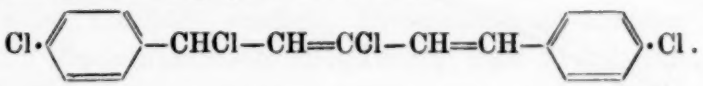
IV. Derivate des 1,3-Diphenylpropens.

| Formel des Chlorids | $v$ | $\mu$ |
|---|---|---|
| $C_6H_5.CHCl.CH:CCl.C_6H_5$ | 25,92 | 0,06 |
| $Cl.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.C_6H_4.Cl$ | 32,31 | 0,03 |
| $CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3$ | 22,57 | 76,71 |

V. Derivate des 1,5-Diphenylpentadien-2,4.

| Formel des Chlorids | $v$ | $\mu$ |
|---|---|---|
| $C_6H_5.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_5$ | 25,93 | 0,55 |
| $Cl.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.Cl$ | 27,34 | 0,32 |
| $CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$ | 26,58 | 79,05 |

Substituierendes Chlor wirkt demnach im Kern qualitativ genau so, wie in der aliphatischen Kette, und man muß wohl die Erklärung darin suchen, daß man die Doppelbindungen des Kerns als Fortsetzung der konjugierten aliphatischen Kette auffassen kann, die Chloratome in beiden Fällen also im Grunde strukturell gleichartig gebunden sind:



Der Einfluß des Chlors bewegt sich darum auch in ganz entgegengesetzter Richtung, wenn es den Wasserstoff in der Gruppe —CHCl— ersetzt (vgl. Tab. III und Kurve 3 und 7 in Tab. VI). Man kann den starken Einfluß des zweiten Chlors auf die Leitfähigkeit zahlenmäßig am besten bei den methoxylsubstituierten Verbindungen

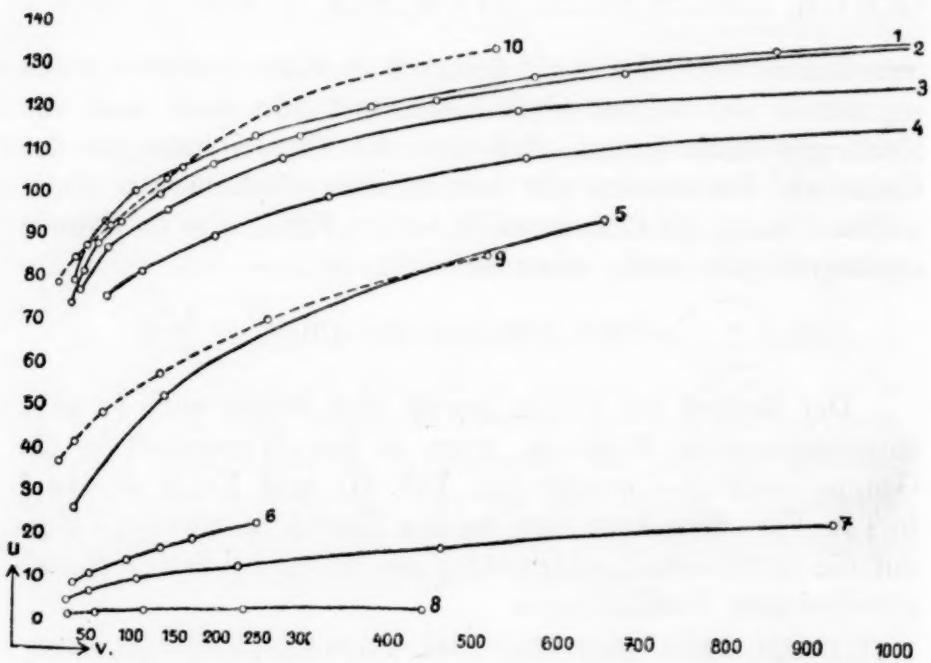
$CH_3O.C_6H_4.CHCl.C_6H_4.OCH_3$ und $CH_3O.C_6H_4.CCl_2.C_6H_4.OCH_3$

erkennen, da das nicht substituierte Diphenylchlormethan nicht meßbar leitet, und die Leitfähigkeit des Benzophenonchlorids nur sehr gering ist. Gerade das Verhalten der nicht substituierten Verbindungen scheint uns bedeutungsvoll, weil daraus geschlossen werden kann, daß die Unterschiede nicht auf eine Beteiligung auch des zweiten Chlors an der Dissoziation zurückgehen, sondern daß dieses nur die Bindung seines Nachbaratoms beeinflußt. Leider sind diese echten Ketochloride mit der Atomgruppierung —$CCl_2$— nur aus Benzo-

phenon und seinen Substitutionsprodukten, nicht aber aus den ungesättigten Ketonen zu erhalten. Eine gewisse Erweiterungsmöglichkeit bietet noch das Fluorenon; das 9,9-Dichlorfluoren löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd jedoch farblos und leitet überhaupt nicht, so daß damit nur der auch sonst beobachtete tiefgehende Einfluß des Fluorenonringschlusses auf die Eigenschaften di- und triarylierter Methane in einer neuen Richtung festgestellt werden kann.

Die Ergebnisse der Messungen an den verschiedenen methoxylsubstituierten Chloriden sind in der folgenden Tabelle nochmals graphisch zusammengestellt:

VI.




1. $CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_4.OCH_3$ ($k = 0{,}030$).
2. $CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH{:}CCl.C_6H_4.OCH_3$ ($k = 0{,}027$).
3. $CH_3O.C_6H_4.CCl_2.C_6H_4.OCH_3$ ($k = 0{,}021$).
4. $[C_6H_5.C_6H_4]_3.CCl$.[1])
5. $C_6H_5.CHCl.CH{:}CH.CH{:}CCl.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5$.
6. $[C_6H_5]_3.CCl$.[2])

[1]) Über die Genauigkeit, welche die Kurve beanspruchen kann, vgl. den Versuchsteil.

[2]) Nach Walden, Z. physik. Chem. **43**, 454 (1903).

7. $CH_3O.C_6H_4.CHCl.C_6H_4.OCH_3$ ($k = 0{,}84 . 10^{-4}$).
8. $C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH:CCl.C_6H_5$.
9. KJ.[1])
10. $(CH_3)_4.N.Cl$.[2])

Die Tabelle läßt zunächst die ganz überraschende absolute Höhe der Werte erkennen, bis zu welchen die molekulare Leitfähigkeit hier ansteigt; nach den Messungen von Walden[3]) werden Werte gleicher Größenordnung in flüssigem Schwefeldioxyd nur bei den bestleitenden organischen Salzen, wie Tetramethylammoniumchlorid, erreicht, während z. B. die Alkalijodide erheblich dahinter zurückbleiben. Das Methoxyl drängt alle anderen konstitutiven Einflüsse derart zurück, daß z. B. die verschiedene Länge der ungesättigten Kette nur noch ganz untergeordnet in Erscheinung tritt, und die großen Unterschiede, die sie bei den nicht substituierten Muttersubstanzen bewirkt, sich stark verwischen (Kurve 1 und 2). Zum Vergleich sind zwei nicht substituierte Chloride (5 und 6) aus Tabelle I nochmals mit aufgenommen. Die Beziehungen zu den Werten für Triphenyl- und Tribiphenylmethylchlorid sollen erst später besprochen werden. Für einige der angeführten Chloride ist versucht worden, Dissoziationskonstanten zu errechnen. Die gefundenen Mittelwerte sind in Klammern beigefügt.[4])

Die bisher besprochenen Zusammenhänge haben sich auf Änderungen in der Struktur des Kations beschränkt. Für einen Wechsel des Anions stand uns ein beschränktes Material in Abkömmlingen des Diphenylpropens zur Verfügung, bei denen Chlor durch Brom ersetzt war. Die Wirkung auf die Leitfähigkeit ist recht erheblich:

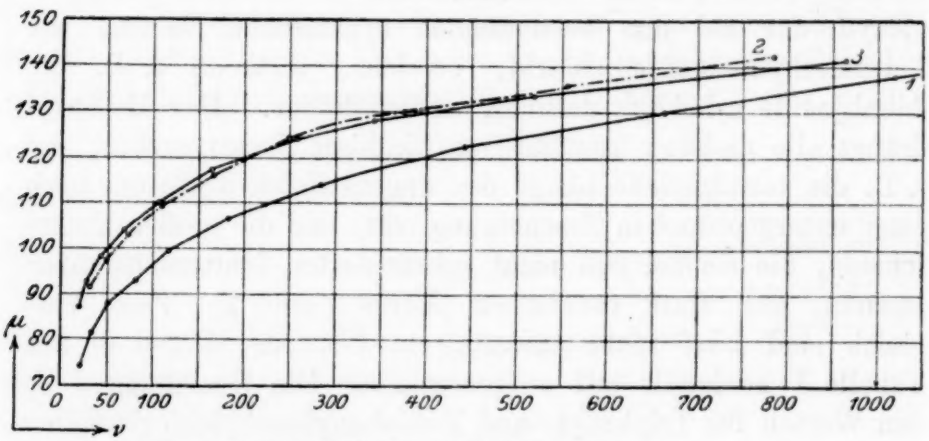
VII.

| Formel der Halogenverbindung | $v$ | $\mu$ |
|---|---|---|
| $Cl.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.C_6H_4.Cl$ | 32,31 | 0,03 |
| $Cl.C_6H_4.CHBr.CH:CCl.C_6H_4.Cl$ | 32,23 | 0,18 |

[1]) Z. physik. Chem. **39**, 524 (1902).
[2]) Ebenda S. 528. [3]) A. a. O.
[4]) Über Einzelheiten und kritische Wertung vgl. den allgemeinen Teil des Versuchsteils.

Die molekulare Leitfähigkeit ist bei dem Bromid demnach auf den sechsfachen Wert gestiegen. Ähnliche vergleichende Messungen haben Gomberg[1]) und Walden[2]) für Triphenylmethylchlorid und -bromid ausgeführt und dabei Unterschiede in fast der gleichen Größe festgestellt. Für die im Kern methoxylierten Diphenylpropenhalogenide sind die folgenden graphisch dargestellten Werte gemessen worden:

VIII.




1. $CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3$.
2. $CH_3O.C_6H_4.CHBr.CH:CBr.C_6H_4.OCH_3$.
3. $CH_3O.C_6H_4.CHBr.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3$.

Der Unterschied zwischen Chloriden und Bromiden ist hier ebenfalls vorhanden, zahlenmäßig aber nicht so groß wie im ersten Fall. Es ist aber zu berücksichtigen, daß es sich um Fälle handelt, wo das Kation allein schon eine sehr hohe Leitfähigkeit bedingt, wo demgemäß andere Einflüsse viel weniger deutlich in Erscheinung treten. Aus dem gleichen Grund kann aus dem fast restlosen Zusammenfallen der Kurven 1 und 2 auch nur mit Vorbehalt geschlossen werden, daß der Ersatz des anderen nur substituierenden Chloratoms durch Brom ganz wirkungslos bleiben sollte. Für an und für sich schwächer leitende Kationen haben solche Dibromide bis jetzt nicht dargestellt werden können.

Die Carbinole, welche aus Chloriden und Bromiden bei der Umsetzung mit Wasser entstehen, lösen sich in flüssigem

[1]) Ber. **35**, 2405 (1902).
[2]) Z. physik. Chem. **43**, 454 (1903).

Schwefeldioxyd ebenfalls zu farbigen Komplexen, leiten aber weniger gut wie die zugehörigen Halogenide; die $\mu$-Werte betragen in allen untersuchten Fällen stets rund $^1/_{10}$ von dem der Chloride. Für die nächste Tabelle sind tunlichst vergleichbare Einzelwerte für solche Carbinole herausgegriffen, deren chemische Beständigkeit sie für die Messung geeignet machte; es sind leider nur Abkömmlinge sehr schwach leitender Chloride. Der Wert für Triphenylcarbinol ist den Angaben von Walden[1]) entnommen.

IX.

| | Formel | $v$ | $\mu$ |
|---|---|---|---|
| 1 | $C_6H_5.CH(OH).CH:CCl.CH:CH.C_6H_5$ | 18,66 | 0,0564 |
| | $C_6H_5.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_5$ | 17,70 | 0,536 |
| 2 | $Cl.C_6H_4.CH(OH).CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.Cl$ | 29,65 | 0,0397 |
| | $Cl.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.Cl$ | 28,77 | 0,342 |
| | $Cl.C_6H_4.CH(OCH_3).CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.Cl$ | 39,49 | — |
| 3 | $C_6H_5.CH(OH).CH:CH.CH:CCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$ | 37,75 | ca. 2,303[2]) |
| | $C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH:CCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$ | 35,56 | 26,25 |
| | $C_6H_5.CH(OCH_3).CH:CH.CH:CCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$ | 39,4 | 1,289[2]) |
| 4 | $CH_3O.C_6H_4.CH(OCH_3).CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$ | 42,84 | ca. 1,434 |
| | $CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$ | 39,67 | 87,29 |
| 5 | $(C_6H_5)_3.COH$ | 22,28 | 0,367 |
| | $(C_6H_5)_3.CCl$ | 19,53 | 7,95 |

Bezeichnend ist, daß eine Beobachtung, auf die Walden schon beim Triphenylcarbinol aufmerksam gemacht hat[3]), auch bei den ungesättigten Carbinolen wieder gefunden wurde und sich hier besonders gut bei den im Kern chlorierten Carbinolen messend verfolgen ließ. Die Lösung des Carbinols ist zunächst kaum gefärbt und zeigt sehr großen Widerstand; Intensität der Färbung und Leitfähigkeit nehmen innerhalb 5—10 Minuten dauernd bis zu einem dann für diese Verdünnung konstanten

[1]) Z. physik. Chem. 43, 442 (1903).

[2]) Die Werte für das Carbinol und seinen Methyläther enthalten große Unsicherheiten, da, wie im Versuchsteil ausführlich erörtert wird, sich ein Zersetzungsvorgang, der mit einer Abnahme der Leitfähigkeit verknüpft ist, über Veränderung der Lösung lagert, die für sich allein eine allmähliche Zunahme mit der Zeit verursachen.

[3]) Z. physik. Chem. 43, 442 (1903).

Wert zu. Bei dem im Kern nicht substituierten Carbinol 1 läßt sich die Erscheinung wohl qualitativ beobachten, die Einstellung des Endwertes erfolgt aber zu rasch, um Zwischenmessungen der Leitfähigkeit zu gestatten.

Methyläther der Carbinole geben nur dann gefärbte und leitende Lösungen, wenn sie stark leitenden Chloriden entsprechen (3 und 4 der Tabelle), und erreichen nur die halben $\mu$-Werte der zugehörigen Carbinole. Die Verhältnisse liegen hier wenig übersichtlich, weil der Widerstand der Lösungen dauernd abnimmt, ohne daß, wie bei den Carbinolen, für eine bestimmte Verdünnung Konstanz erreicht wird. Welche chemische Veränderung sich in diesem Verhalten verrät, ist noch nicht aufgeklärt.

### 3. Der Zustand der gefärbten Lösungen.

Die entwickelten Zusammenhänge zeigen, daß die ungesättigten Chloride Elektrolyte von sehr verschiedener Stärke sind, und daß ihre Leitfähigkeit zu Veränderungen im Bau ihres Moleküls in gesetzmäßige Abhängigkeit gebracht werden kann; es bleibt zu untersuchen, inwieweit sie die Bildung gefärbter und leitender Lösungen ganz allgemein mit der chemischen Struktur der Chloride in Einklang zu bringen gestatten.

Wenn man sich über den Zustand der untersuchten leitenden Lösungen klar werden will, muß man davon ausgehen, daß die Größe ihrer Leitfähigkeit parallel geht mit der Intensität ihrer Färbung, und daß diese für ungefähr gleiche Konzentrationen bei den verschiedenen Verbindungen in ebenso weiten Grenzen schwankt, wie der Wert für die molekulare Leitfähigkeit. Dieser Zusammenhang wird weiter bestätigt durch alle im vorangehenden erwähnten Fälle, wo eine allmähliche Abnahme der Leitfähigkeit auch von einem Verschwinden der Färbung begleitet wird, und ganz besonders eindringlich durch das Verhalten der Carbinole und des Triphenylcarbinols, die zunächst farblos in Lösung gehen, und bei denen sich der allmähliche Übergang in eine gefärbte Lösung nicht nur deutlich dem Auge verrät, sondern auch an der anfänglichen Zunahme der gemessenen Leitfähigkeitswerte messend verfolgen läßt. Wir müssen daher, auch für die

Chloride, in der Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd ein Gleichgewicht annehmen zwischen einer farblosen, nicht leitenden Form, die man sich durch heterogene Assoziation[1]) zwischen Molekülen des Chlorids und des Lösungsmittels gebildet denken muß, und die den einfachen Lösungsvorgang darstellt, wie er sich analog auch mit organischen Lösungsmitteln abspielt, und einer zweiten, gefärbten und leitenden Form, die durch Umwandlung dieser primär gebildeten Solvate entsteht:

$$\underset{\text{farblos}}{>CHCl\cdots x\,SO_2} \rightleftarrows \underset{\text{gefärbt.}}{>CHCl\cdots x\,SO_2}$$

Die Einstellung dieses Gleichgewichts erfolgt bei den Chloriden selbst zu rasch, um der direkten Beobachtung zugänglich zu werden.

Für die Bewertung unserer Messungen ergibt sich daraus, daß die angegebenen, durch Einwage bestimmten Anfangsverdünnungen nur scheinbar richtig sind, und daß nur derjenige Anteil in die Berechnung der molekularen Leitfähigkeit eingesetzt werden dürfte, der im Gleichgewicht in der farbigen, Ionen bildenden Form vorliegt. Dieser Anteil ist aber, wie aus der verschiedenen Farbintensität gleichkonzentrierter Lösungen geschlossen werden darf, für die einzelnen Chloride sehr verschieden, und so dürften zweifellos die molekularen Leitfähigkeiten gerade für die schwach leitenden Chloride erheblich höher liegen, wenn man sie auf die Konzentration der farbigen Formen allein beziehen würde. Es ist nicht unmöglich, daß diese farbigen Formen sämtlich ungefähr gleich starke Elektrolyte sind und durch die feineren Veränderungen im Bau des Moleküls nur wenig beeinflußt werden, ähnlich wie es Bredig für die Ammoniumhydroxyde festgestellt hat. Dann ist aber durch die verschiedenen Werte für die molekulare Leitfähigkeit wesentlich die verschiedene Lage des Gleichgewichts zwischen farbloser Solvatform und farbiger, Ionen bildender Form für die einzelnen Chloride zum Ausdruck gekommen. Zieht man die neueren Untersuchungen von Hantzsch über die optische Indifferenz des

[1]) Vgl. Hantzsch, Ber. 50, 1415 (1917).

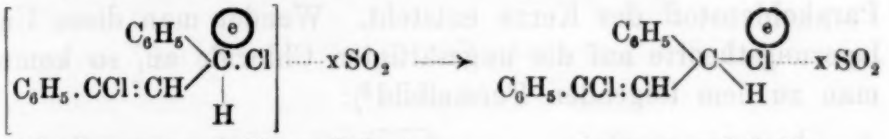
Lösungsvorgangs selbst heran[1]), so könnte vielleicht eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten getroffen werden, wenn man annimmt, daß in den tief gefärbten Lösungen der korrespondierenden Sulfate in überschüssiger Schwefelsäure nur die farbige Form vorliegt, und wenn man diese Lösungen der Chloride in konzentrierter Schwefelsäure mit gleichkonzentrierten Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd colorimetrisch vergleicht.[2]) Experimentell dürften solche Untersuchungen große Schwierigkeiten bieten; uns stehen gegenwärtig die dazu nötigen apparativen Hilfsmittel nicht zur Verfügung.

Ebenso ist für den beobachteten Gang der Leitfähigkeit damit zu rechnen, daß in ihm nicht nur eine normale Zunahme der Dissoziation mit der Verdünnung, sondern auch eine durch die gleiche Ursache bedingte Verschiebung des Gleichgewichts zwischen farbloser und farbiger Form zum Ausdruck kommt, und daß beide Ursachen sich vielleicht überlagern. Optische Untersuchungen könnten auch in diesem Falle Klärung bringen, wenn die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für die gefärbten Schwefeldioxydlösungen geprüft würde.

Aus den Untersuchungen von Hantzsch[3]) geht nun weiterhin hervor, daß der Ionisierungsvorgang an sich keine Änderung in der Lichtabsorption bedingt, und daß farbigen Ionen eine farbige Form auch in nicht dissoziiertem Zustand entsprechen muß, durch deren Spaltung sie entstehen. In den farbigen und leitenden Lösungen der Chloride können also nicht farbige Ionen der farblosen Solvate vorhanden sein, sondern es muß die Existenz einer zweiten gefärbten und ionisierbaren Form angenommen werden, die aber ebenfalls, wie die Solvate, aus den Chloriden erst durch Aufnahme von Schwefeldioxydmolekülen entsteht, da sich solche Komplexe in einzelnen Fällen auch außerhalb der Lösung haben isolieren lassen.[4]) Die Schwefeldioxydmoleküle sind in ihnen durch Betätigung

[1]) A. a. O.
[2]) Vgl. A. Hantzsch, Ann. Chem. 384, 135 (1911).
[3]) Ber. 50, 1446 u. f. (1917).
[4]) A. a. O.

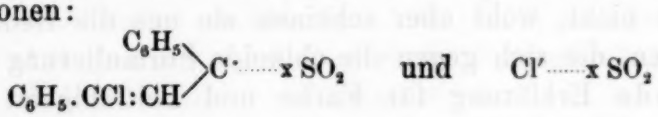
anderer Valenzen gebunden, wie in den Solvaten, und verändern dadurch das Molekül tiefgreifend, machen es farbig und fähig zur Ionenbildung. Wir sehen mit Werner in diesem zweiten Vorgang die Bindung der Schwefeldioxydmoleküle durch Nebenvalenz an das Halogen und, dadurch bedingt, Wanderung eines Elektrons vom Kohlenstoff zum Chlor, dessen Bindung dadurch ionogen wird[1]):



nicht ionogenes, farbloses Solvat — ionogen und farbig.

Nach Werner ist diese Verschiebung des Elektrons auch bereits in den festen isolierten Komplexen anzunehmen und nicht an die Lösung gebunden. Auf die Begleiterscheinung der Farbe wird später noch zurückzukommen sein.

Bis jetzt ist es nicht gelungen, die angenommene Spaltung in die Ionen:



durch Elektrolyse eines der Chloride und die Untersuchung der abgeschiedenen Ionen experimentell zu beweisen, wie es Schlenck[2]) für die Lösungen des Triphenylmethylchlorids durchgeführt hat. Wir haben eine derartige Elektrolyse mit dem sehr gut leitenden Chlorid $CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH{:}CCl.C_6H_4.OCH_3$ versucht, sind aber vorerst daran gescheitert, daß sich die Kathode nach kurzer Zeit mit einer dünnen Schicht organischer Substanz zu überziehen begann, die sich nicht löste und den weiteren Stromdurchgang schließlich unterbrach.[3])

Die Wernerschen Vorstellungen suchen Leitfähigkeit und Farbe unter der Voraussetzung zu erklären, daß das Halogen zunächst in der Bindungszone des Methylkohlenstoffes bleibt, und decken sich in diesem Punkte mit der früher von Baeyer,

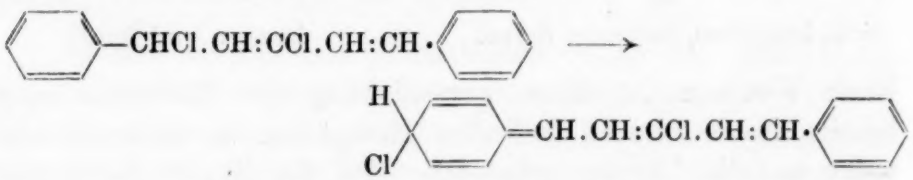
---

[1]) Vgl. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, 4. Auflage S. 72.

[2]) Ann. Chem. 372, 11 (1910).

[3]) Experimentelle Einzelheiten finden sich in der Dissertation von A. Dützmann. Die Versuche werden fortgesetzt.

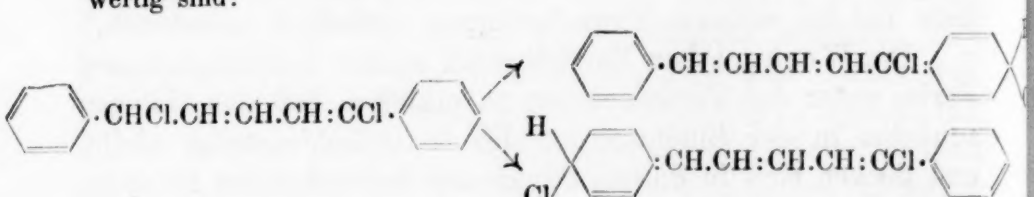
dem einen von uns und neuerdings von Pfeiffer vertretenen Auffassung. Im Gegensatz dazu steht eine an den Triphenylmethylhalogeniden entwickelte und besonders von Gomberg und Kehrmann vertretene Theorie[1]), nach der die Chloride selbst in zwei verschiedenen Formen, einer farblosen und einer farbigen, existieren sollen, von denen die letztere durch chinoide Umlagerung und Wanderung des Halogens an den Parakohlenstoff des Kerns entsteht. Wendet man diese Umlagerungstheorie auf die ungesättigten Chloride an, so kommt man zu dem folgenden Formelbild[2]):




Eine wirkliche Entscheidung zwischen beiden Anschauungen gestatten auch die hier untersuchten ungesättigten Chloride nicht, wohl aber scheinen sie uns die Bedenken zu verstärken, die sich gegen die chinoide Formulierung als ausreichende Erklärung für Farbe und Leitfähigkeit erheben lassen.[3]) Man hat zweifellos die ganze Erörterung viel zu sehr auf Triphenylmethylchlorid selbst und seine Substitutionsprodukte eingestellt und sich dadurch beeinflussen lassen, daß

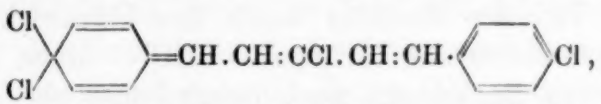
[1]) Eine ausführliche Darstelluug der aufgestellten Theorien findet sich bei Schmidlin, Das Triphenylmethyl S. 198 und folgende.

[2]) Bei den Abkömmlingen des 1, 3-Diphenylpropens und des Diphenyl-1,5-Dichlorpentadiens bestehen zwei Möglichkeiten für die Bildung einer chinoiden Form, da die beiden Benzolkerne nicht gleichwertig sind:




[3]) Vgl. hierzu auch Straus, Ann. Chem. **370**, 315 (1909). Dort ist auch die von Gomberg zum Beweis für die Notwendigkeit einer chinoiden Formulierung herangezogene Austauschbarkeit des Kernhalogens in halogensubstituierten Triphenylmethylen zu anderen Reaktionen der Benzolchemie in Beziehung gebracht, die zweifellos ohne Beteiligung chinoider Zwischenformen verlaufen.

die gelbe bzw. gelbrote Farbe der gefärbten Lösungen für einfachere Chinonabkömmlinge nichts Ungewöhnliches bieten würde. Nach allem, was über den Zusammenhang von Farbe und Konstitution bekannt ist, fällt es aber vollkommen aus dem üblichen Rahmen, wenn ein Molekül wie das folgende:



1,5-Di-p-chlorphenyl-1,3-Dichlor-pentadien-2,4

das nicht einmal einen ausgesprochen auxochrom wirkenden Substituenten enthält, tief indigoblau gefärbt sein soll. Auch die Annahme chinhydronartiger Beziehungen zwischen den beiden Kernen würde kaum eine genügende Erklärung, d. h. Anschluß an bekannte Erfahrungen, geben. Es kommt noch dazu, daß uns zwischen den beiden Formulierungen für die ungesättigten Chloride kein derart prinzipieller Unterschied zu bestehen scheint, um die tiefgreifenden Unterschiede in den Eigenschaften zu rechtfertigen, da beide im Grunde die Gruppe —CHCl— beiderseits an einen Äthylenrest gebunden enthalten, und daß auch für ein derart chinoid gebautes Chlorid, wie schon früher[1]) betont wurde, salzartige Eigenschaften und Fähigkeit zur Ionenbildung etwas durchaus Analogieloses darstellen würden. Man wäre also auch bei einer chinoiden Formulierung zum Verständnis von Farbe und Leitfähigkeit gezwungen, auf besondere, durch die Formel nicht zum Ausdruck gebrachte weitere Veränderungen in der Affinitätsverteilung des Moleküls zurückzugreifen.

### 4. Zusammenhänge zwischen Leitfähigkeit und den übrigen Reaktionen des ionogen gebundenen Halogens.

Die Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Leitvermögen und Konstitution der ungesättigten Halogenverbindungen geht, wie bereits erwähnt wurde, auf einen Arbeitsplan zurück, der in einer Arbeit von Straus und Hüssy[2]) vor längerer Zeit entwickelt worden ist. Es sollte versucht werden, die verschiedenen Erscheinungen, in denen ionogene

[1]) Ann. Chem. **370**, 338 (1909).
[2]) A. a. O.

Bindung des Halogenatoms zum Ausdruck kommt, und die in der Einleitung klassifiziert sind, jeweils in eine experimentelle Form zu bringen, die quantitative Unterschiede zahlenmäßig festzulegen gestattet. Damit müßte zunächst für die ungesättigten Halogenide nachzuweisen sein, wie Veränderungen im übrigen Teil des Moleküls durch ihre Rückwirkungen auf das Kohlenstoffatom der Gruppe —CHCl— diese ganz verschiedenartigen Reaktionen beeinflussen, und ob die quantitative Verschiebung sich in gleicher oder verschiedener Richtung bewegt.

Straus und Hüssy haben seinerzeit als Grundlage eine rein chemische Reaktion, die Umsetzung der Chloride mit Wasser, untersucht und unter den gewählten Versuchsbedingungen große Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt. Die Versuche sind inzwischen an neu zugänglich gewordenem Material vielfach ergänzt, und vor allem auch auf die Bromide [1]) und auf Verbindungen ohne das zweite Chloratom in der Kette [2]) ausgedehnt worden. Vergleicht man die Beziehungen, welche dort zwischen Umsetzungsgeschwindigkeit und chemischem Bau erkannt worden sind, mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, so zeigt eine bis ins einzelne gehende Übereinstimmung, daß gleiche Veränderungen am Molekül der Halogenverbindungen, oder anders ausgedrückt, gleiche Änderungen in der Affinitätsbeanspruchung des Methylkohlenstoffs, die Reaktionsgeschwindigkeit bei der chemischen Umsetzung und die Leitfähigkeit qualitativ in gleicher Richtung beeinflussen. Für das nicht leitende 9,9-Dichlorfluoren ist ergänzend in dieser Arbeit nachgewiesen [3]), daß es mit Wasser viel langsamer sich umsetzt, wie Diphenylmono- und Dichlormethan; die Umsetzungsgeschwindigkeit ist nur $^1/_5$ von der des Benzophenonchlorids. [4]) Die Unterschiede in der Leitfähigkeit sind aber im allgemeinen viel schroffer, und die

[1]) Ann. Chem. **370**, 320 (1909); **374**, 176 u. 191 (1910); vgl. auch den Versuchsteil der vorliegenden Arbeit.

[2]) Ann. Chem. **393**, 266 (1912).

[3]) Vgl. Versuchsteil.

[4]) Vgl. hierzu auch Kliegel, Ber. **38**, 284 (1905) und Klinger, Ann. Chem. **390**, 370 (1912).

bestleitenden methoxylsubstituierten Chloride nehmen z. B. eine viel ausgesprochenere Sonderstellung ein, wie bei der Umsetzung mit Wasser, wo sich ihnen das nächste Chlorid in der Reihe, das in beiden Fällen natürlich das gleiche ist, viel mehr nähert. Am besten sind diese Verhältnisse an Hand der Kurventafeln zu übersehen, wo die viel gleichmäßigere Verteilung der Kurven für die Reaktionsgeschwindigkeit in der Koordinatenebene sofort in die Augen fällt.[1]) Auch der Übergang vom Benzylchlorid zum Diphenylchlormethan kommt in der Reaktionsgeschwindigkeit schon sehr deutlich zum Ausdruck, während die Leitfähigkeit noch unmeßbar klein bleibt.[2]) Die Methode der Leitfähigkeitsmessungen ist ferner exakter und hat auch da noch Unterschiede erkennen lassen, wo die sehr viel gröbere chemische Methode schon versagt hat.[3])

Auch für die Beständigkeit der verschiedenartigen farbigen Komplexverbindungen bei den einzelnen Chloriden ist bereits nachgewiesen worden, daß für sie die gleiche Abhängigkeit von der Zahl der Lückenbindungen und der Art der Kernsubstitution besteht. Die Zusammenhänge sind in einer Arbeit von Straus und Lutz[4]) besprochen worden, damals noch unter der Annahme einer unrichtigen Formulierung für die Chloride, die gezogenen Schlüsse sind aber ohne weiteres auf die jetzt bewiesenen Formeln übertragbar. Exakte quantitative Methoden sind für diese Vergleiche nicht ausgearbeitet worden, es genügen aber die Beobachtungen z. B. über die Zerfallstemperatur oder die Dissoziation durch Lösungsmittel, um einmal die anorganischen Komplexbildner, vor allem aber die Chloride nach ihrem Bindevermögen in eine Reihe zu ordnen, die der auf Leitfähigkeit und Hydro-

---

[1]) Vgl. Tabelle I und VI und die Tafeln Ber. 42, 2171 (1909) und Ann. Chem. 370, 320 (1909).

[2]) Vgl. Tabelle III und die Kurven Ber. 42, 2181 (1909).

[3]) Als Beispiel seien die beiden Chloride

$$C_6H_5.CHCl.CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_5$$

und

$$C_6H_5.CHCl.CH{:}CH.CH{:}CCl.C_6H_5$$

angeführt, deren Umsetzungsgeschwindigkeit mit Wasser fast identisch gefunden wurde [Ann. Chem. 393, 293 (1912)]. Über ihre Leitfähigkeit vgl. Tabelle I.

[4]) Ann. Chem. 374, 50 (1910); vgl. auch Ber. 42, 2174 (1909).

lysierbarkeit aufgebauten entspricht. Mit der Leitfähigkeit scheint dieser enge Zusammenhang fast selbstverständlich, wenn man ihn aus den im vorausgehenden entwickelten Beziehungen ableitet, die sich aus den Wernerschen Vorstellungen über das Wesen der Hauptvalenzen zur Komplexbildung ergeben haben. Man wird aber auch bei der chemischen Umsetzung zu der Auffassung geführt, daß die Hydrolyse mit einer zunächst lockeren Bindung des Wassermoleküls an das Chloratom beginnt, die der Komplexbildung entspricht, bei den verschiedenen Chloriden mehr oder weniger weitgehend erfolgt, und sekundär, statt die Verschiebung eines Elektrons zu bewirken, den Affinitätsausgleich in der Bildung des Carbinols sucht:

Die gleichartige Abhängigkeit dieser drei Gruppen von Reaktionen von den gleichen Veränderungen am Molekül läßt nur die Möglichkeit, sie unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu betrachten und sie dem gleichen ursächlichen Zusammenhang unterzuordnen. Da in allen drei Fällen keine sprunghaften Änderungen auftreten, sondern nur allmähliche Übergänge innerhalb recht weit gesteckter Grenzen, möchten wir auch auf Grund des jetzt erweiterten Beobachtungsmaterials an der früher[1]) geäußerten Ansicht festhalten, daß nur die Wernersche Theorie von dem wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen sich diesen Verhältnissen anzupassen vermag, und daß alle drei Erscheinungen demnach auf die verschieden starke Beanspruchung zurückzuführen sind, welche der Kohlenstoff der —CHCl— Gruppe durch die an ihn noch gebundenen Kohlenstoffreste erfährt, und auf den damit korrespondierenden und verminderten Affinitätsbetrag, der für die Bindung des Halogens noch zur Verfügung steht.[2])

---

[1]) Ber. 42, 2179 (1909) und Ann. Chem. 374, 57 (1910).

[2]) Es ist früher schon [Ber. 42, 2182 (1909) und Ann. Chem. 393, 267 (1912)] auf den Widerspruch aufmerksam gemacht worden, der sich ergibt, wenn man die Kondensationsfähigkeit der Wasserstoffatome im Fluoren und ihr Fehlen beim Diphenylmethan ähnlich auf verschieden feste Bindung zurückzuführen sucht. Das dafür viel gebrauchte Bild

| Formel des Chlorids | Lösung in konz. $H_2SO_4$: Farbe im durchfallenden Licht[1]) | Lösung in konz. $H_2SO_4$: Absorption in $\mu\mu$ | Lösung des zugehörigen[2]) Ketons in konz. $H_2SO_4$ | $\mu_v$ | 50 %ige Umsetzung mit Wasser Stunden |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5.CHCl.CH{:}CCl.C_6H_5$ | rosa | — | grünstichig gelb | $0{,}068_{(39)}$ | nicht untersucht |
| Cl.——.Cl | blaurot | 564—539 | rein gelb | $0{,}029_{(32)}$ | >50 |
| $CH_3O$.——.$OCH_3$ | blauviolett | 595—563 | rotgelb | $81_{(35)}$ | $^1/_{60}$ |
| $C_6H_5.CHCl.CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_5$ | „ | 595,5—570 | rotorange | $0{,}6_{(38)}$ | 5 |
| Cl.——.Cl | indigblau | 633,5—586 | eosinrot | $0{,}4_{(40)}$ | 13 |
| $CH_3O$.——.$OCH_3$ | rein blau | 662—622 | Keton unbekannt | $84_{(36{,}7)}$ | $^1/_{60}$ |
| $Cl.C_6H_4.CHCl.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_4.Cl$ | rotstichig blau | — | eosinrot | $2{,}9_{(37)}$ | $^5/_6$ |
| $C_6H_5.CHCl.CH{:}CH.CH{:}CCl.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5$ | grünblau | 748—685 | rotviolett | $2{,}6_{(35)}$ | $^1/_2$ |
| $C_6H_5.CCl_2.C_6H_5$ | gelb | — | farblos | $0{,}02_{(6)}$ | 28 |
|  | rotstichig violett[3]) | — | weinrot | 0 | 13 % in 48 Stdn. |

[1]) Dichroismus und Fluorescenz sind nicht berücksichtigt.

[2]) Als „zugehörige Ketone" sind diejenigen bezeichnet, welche statt der Gruppe —CHCl— ein Carbonyl, sonst aber die gleiche Anordnung der Kohlenstoffkette enthalten; sie sind also zum Teil nicht mit den Ketonen identisch, aus denen die Chloride dargestellt wurden. Bei den Ketonen fehlt selbstverständlich die Substitution der ungesättigten Kette durch das zweite Chloratom.

[3]) Vgl. Schmidt u. Wagner, Ber. 43, 1796 (1910). Unser Präparat zeigte die gleiche dort beschriebene Farbreaktion; ihr Eintreten wird durch ganz schwaches Erwärmen sehr beschleunigt. Es sind uns neuerdings aber Zweifel aufgestiegen, ob sie wirklich einem Sulfat aus Fluorenonchlorid zukommt, da die Lösungen nicht, wie man erwarten sollte, beim Stehen die für das Keton charakteristische Farbe annehmen.

Ganz andere Gesetze beherrschen die Abhängigkeit der Halochromiefarbe, die für eine Anzahl der Chloride durch Bestimmung des Hauptabsorptionsstreifens ihrer gefärbten Schwefelsäurelösungen früher festgelegt worden ist.[1]) Die kleine Tabelle (S. 25) sei hier nochmals unter Berücksichtigung der jetzt geltenden Formeln für die Chloride aufgenommen und ihr ungefähr vergleichbare Werte für die molekulare Leitfähigkeit und die Zeiten für eine 50 %ige Umsetzung mit Wasser eingefügt.

Solange man nur die Zahl der Lückenbindungen berücksichtigt, scheint zunächst der gleiche Zusammenhang mit einer Vertiefung der Farbe zu bestehen; bei dem Einfluß der Substituenten aber klafft ein Widerspruch. Wohl vertieft auch das Methoxyl, aber die geringe Nuancierung der Farbe steht in keinem Verhältnis zu der Abhängigkeit der anderen Reaktionen. Dagegen wirkt das Chlor ausgesprochen farbvertiefend, obwohl es Leitfähigkeit, Reaktionsgeschwindigkeit und Komplexbildung ausgesprochen in negativem Sinne beeinflußt, und zwar gilt das wieder in gleicher Weise, einerlei, ob das Halogen im Kern oder in der ungesättigten Kette gebunden ist. Auch für den Ringschluß zum Fluoren ist diese Abhängigkeit nach entgegengesetzter Richtung sehr deutlich festzustellen. Wir müssen darauf späterhin nochmals zurückkommen.

### 5. Die Beziehungen zu den Halochromieerscheinungen der ungesättigten Ketone.

Führt man, wie es in dieser Arbeit geschehen ist, die gesamten Reaktionen der ungesättigten Chloride derart auf die Bindungsverhältnisse am Methylkohlenstoff zurück, so ergeben sich, wie eine Gegenüberstellung der Formeln zeigt, ohne weiteres Beziehungen und Vergleichsmöglichkeiten mit den Halochromieerscheinungen der ungesättigten Ketone:

---

der „leichteren Beweglichkeit" drückt offenbar eine ganz andere Erscheinung aus und muß auf einen ganz anderen Reaktionsmechanismus für die Kondensation dieser Kohlenwasserstoffe mit Carbonylverbindungen hindeuten, wie es der wechselnde Affinitätswert der einfachen Bindungen verlangt.

[1]) Ber. 42, 2173 (1909) und Ann. Chem. 374, 145 u. 163 (1910).

| Keton | Chlorid |
|---|---|
| $C_6H_5.CH:CH.C:O.C_6H_5$. | $C_6H_5.CCl:CH.CHCl.C_6H_5$. |
| $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C:O.C_6H_5$. | $C_6H_5.CH:CH.CCl:CH.CHCl.C_6H_5$. |
| $C_6H_5.CH:CH.C:O.CH:CH.C_6H_5$. | $C_6H_5.CCl:CH.CHCl.CH:CH.C_6H_5$ (unbekannter Typus). |

Symmetrisch gebaute Ketone, wie Dibenzal- und Dicinnamylidenaceton, müssen leider für die Betrachtung vorerst ausscheiden, da die ihnen entsprechenden symmetrischen ungesättigten Chloride bisher noch nicht zugänglich sind.

Es leiten sich also von dem Methylkohlenstoff bei gleichartiger Substitution durch ungesättigte Radikale zwei verschiedene Reihen gefärbter Komplexverbindungen ab, die wie folgt formuliert werden können:

a) $\left[\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C:O\cdots\right]_2 SnCl_4$ [1])  b) $\begin{matrix}R_1\\H\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C-Cl\cdots SnCl_4$ [2])

und von denen, wie die Tab. X zeigt, Reihe b wesentlich tiefer farbig ist.[3])

Die Halochromieerscheinungen der Ketone sind nach ihrer Abhängigkeit von Veränderungen im Bau des übrigen Moleküls in doppelter Richtung untersucht worden. Stobbe[4]) hat die Hydrolysierbarkeit der farbigen Verbindungen mit Säuren gemessen, damit Änderungen in der Basizität der Ketone bestimmt und sie mit den Änderungen der Farbe konform gehend gefunden. Von Pfeiffer[5]) sind die Komplexverbindungen mit Zinntetrachlorid und die Perchlorate auf ähnliche Abhängigkeiten ihrer Farbe geprüft worden. Die in beiden Fällen benutzten strukturchemischen Änderungen waren die gleichen, wie bei den von uns untersuchten Chloriden: Änderungen der Zahl der konjugierten Lückenbindungen und Einführung von Kernsubstituenten, vor allem Alkoxyl.

Die festgesetzten Abhängigkeiten bewegen sich für die beiden Reihen halochromer Verbindungen durchaus in paralleler Richtung, so daß im Rahmen des vorhandenen Vergleichs-

---

[1]) Vgl. P. Pfeiffer, Ann. Chem. **376**, 285 (1910) u. **383**, 92 (1911).
[2]) A. a. O.
[3]) Vgl. hierzu auch K. H. Meyer, Ber. **43**, 158 (1910).
[4]) Ann. Chem. **370**, 93 (1909).
[5]) A. a. O. und Ann. Chem. **412**, 275 (1917).

materials Komplexbildung, Leitfähigkeit und Umsetzungsgeschwindigkeit der Chloride mit der Basizität der Ketone, und ebenso die Farbänderungen auf beiden Seiten gleichartig beeinflußt werden.[1]) Wir haben dafür eine weitere überraschende Bestätigung gefunden, als wir nach der von Stobbe[2]) ausgearbeiteten Methode Basizität und Halochromiefarbe chlorsubstituierter Ketone verglichen, die bisher nicht untersucht worden sind. Die Ergebnisse enthält die folgende Tab. XII. Die für die Hydrolyse jeweils verbrauchte Wassermenge ist der Mittelwert aus drei Bestimmungen, die befriedigend übereinstimmten, so daß die verhältnismäßig kleinen Unterschiede als gesichert gelten können. Die Werte für die nicht substituierten Ketone fanden wir durchweg etwas niedriger, wie sie Stobbe angibt, doch legen wir darauf kein allzu großes Gewicht, da der Endpunkt der Titration stark von individueller Beurteilung abhängt, und die Richtung der gefundenen Unterschiede, wie auch ungefähr das zahlenmäßige Verhältnis, mit den Befunden von Stobbe übereinstimmt. Die Festlegung der Absorptionsstreifen für die Lösungen in Schwefelsäure und für Lösungen der Ketone in indifferenten Lösungsmitteln zum

[1]) Es kehrt z. B. bei den Chloriden selbst die Erscheinung wieder, daß Methoxyl in Parastellung dann die Halochromiefarbe besonders stark beeinflußt, wenn der von ihm substituierte Kern durch Äthylenlücken vom Methylkohlenstoff getrennt und nicht unmittelbar an ihn gebunden ist [vgl. Pfeiffer, Ann. Chem. 412, 282 ff. (1917)]. Das ausgedehnte Versuchsmaterial von Pfeiffer, das auch den Einfluß verschiedener Stellung im Kern festzustellen gestattet, steht für die Chloride noch nicht zur Verfügung. Die angeführten Chloride sind bisher nur in der Dissertation von H. Blankenhorn (Straßburg 1913) beschrieben:

XI. A = Cl· — B = $CH_3$.O· —

| Keton | Lösung in konz. $H_2SO_4$ | Chlorid | Lösung in konz. $H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|
| A.CO.CH:CH.B | chromgelb | A.CHCl.CH:CCl.B | tiefblau |
| B.CO.CH:CH.A | citronengelb | B.CHCl.CH:CCl:A | rotblau |
| A.CO.CH:CH.CH:CH.B | rotviolett | A.CHCl.CH:CH.CH:CCl.B | indigoblau |
| B.CO.CH:CH.CH:CH.A | rotorange | B.CHCl.CH:CH.CH:CCl.A | blauviolett |

[2]) A. a. O.

Vergleich ihrer Eigenfarbe war uns nicht möglich, da uns zurzeit die apparative Einrichtung fehlt.

XII.

| 0,0002 Mol Keton in 5 bzw. 10 ccm[1]) Methylacetat und 1 bzw. 2 ccm konz. $H_2SO_4$ | Gewichtsmenge g | Verbrauchte Wassermenge ccm | Lösung in konz. $H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|
| Benzalacetophenon . . . | 0,041 | 0,88 | grünstichig gelb |
| p,p-Dichlor- ——— | 0,055 | 0,83 | reingelb |
| Cinnamylidenacetophenon | 0,047 | 2,08 | orange |
| p,p-Dichlor- ——— | 0,060 | 1,65 | eosinrot |
| Dibenzalaceton . . . . | 0,047 | 1,85 | rotstichig gelb |
| p,p-Dichlor- ——— | 0,060 | 1,65 | orange |

Demnach wiederholt sich bei den Ketonen genau die Beobachtung, die wir bei den ungesättigten Chloriden über den entgegengesetzt gerichteten Einfluß der Chlorsubstitution auf ionogene Bindung und Halochromiefarbe festgestellt haben, wenn wir die Basizität der Ketone der Leitfähigkeit bzw. Umsetzungsgeschwindigkeit der Chloride an die Seite stellen.

Zunächst erleidet dadurch die Feststellung von Stobbe, wonach jeder Ersatz der Phenylwasserstoffe durch andere Reste die Basizität steigert[2]), und alle Radikale, welche die Basenstärke erhöhen, als Auxochrome wirken[3]), eine Einschränkung.[4]) Wir finden darin aber auch eine nicht un-

[1]) Die vier letzten Ketone wurden wegen der Schwerlöslichkeit der Chlorsubstitutionsprodukte in 10 ccm Methylacetat gelöst; die gefundenen Wasserwerte werden dadurch nicht beeinflußt.

[2]) A. a. O. S. 124.

[3]) Ebenda S. 129.

[4]) Dieser letztere Zusammenhang ist übrigens schon durch die Untersuchungen Stobbes selbst durchbrochen, der die durchweg tiefer farbigen Ketone, die sich vom Cyclopentanon ableiten, schwächer basisch fand, wie die korrespondierenden Ketone aus Aceton (a. a. O. S. 125). Auch für den Ringschluß zum Fluoren sind nach dem Verhalten des 9,9-Dichlorfluorens ähnliche Beziehungen wahrscheinlich (vgl. S. 22). Es fehlen zur Feststellung hier bis jetzt Basizitätsmessungen an Benzophenonderivaten, die für die Anwendung der Stobbeschen Methode genügend tief gefärbte Molekülverbindungen geben, und ihr Vergleich mit korrespondierenden Fluorenonderivaten; Benzophenon löst sich in konz. Schwefelsäure farblos. Eigenfarbe und Halochromiefarbe sind bekanntlich beim Fluorenon viel tiefer wie beim Benzophenon.

wichtige Ergänzung zu der von Pfeiffer entwickelten Theorie der Halochromieerscheinungen. Die Zusammengehörigkeit der hier besprochenen beiden Typen gefärbter Komplexverbindungen hat schon Pfeiffer[1]) vermutet, und wir sehen den Beweis durch die in dieser Arbeit erwiesene gleichartige Abhängigkeit von konstitutiven Einflüssen in ähnlicher Weise geführt, wie es von Pfeiffer für eine Reihe scheinbar wenig zusammengehöriger farbiger organischer Molekülverbindungen mit so großem Erfolg versucht worden ist. Pfeiffer findet das theoretische Bindeglied, indem er die Farbe der Molekülverbindungen auf den ungesättigten Zustand des Methylkohlenstoffs zurückführt; dieser entsteht, wenn die komplexbildenden Moleküle die Affinität des an den Methylkohlenstoff gebundenen Atoms Sauerstoff bzw. Chlor stark beanspruchen und es damit an der Absättigung der vierten Kohlenstoffvalenz hindern. Das von Pfeiffer für den Ausdruck dieser Beziehungen benutzte Schema sei hier angeführt:

$$R_2.C{=}O\cdots A \quad \text{und} \quad R_3.C{-}Cl\cdots A\,.$$

Das Kohlenstoffatom wird um so ungesättigter und die auswählende Lichtabsorption um so mehr nach dem weniger brechbaren Teil des Spektrums verschoben sein, je mehr Affinität der Addend beansprucht hat[2]); die gleichen, parallel gehenden Verschiebungen können auch durch Änderungen in der Struktur der Radikale $R_1$ bis $R_3$, z. B. Vermehrung der Lückenbindungen oder Einführung von Kernsubstituenten, erreicht werden.[3]) Mit dieser letzten Folgerung von Pfeiffer scheint uns schwer vereinbar, wenn das Chlor als Substituent eine Reihe von Erscheinungen in einer Weise beeinflußt, die nur als Folge einer stärkeren Sättigung des Methylkohlenstoffs gedeutet werden können, und wenn es gleichzeitig die Farbe korrespondierender Molekülverbindungen vertieft. Es ist daraus zu schließen, daß die Beeinflussung der Farbe nicht auf dem gleichen Wege über die wechselnde Beanspruchung des Methylkohlenstoffs erfolgen kann, und daß die mit der Komplexbildung verbundene selektive

[1]) Ann. Chem. 383, 122 (1911).
[2]) Ebenda S. 114. [3]) Ebenda S. 98.

Lichtabsorption an andere Atomgruppen als Chromophore gebunden ist, deren Entstehung wohl mit dem Ungesättigtwerden des Methylkohlenstoffs zusammenhängt, die aber auf konstitutive Änderungen in einer anderen und ihnen eigentümlichen Weise reagieren. Auf diese Möglichkeit ist von dem einen von uns schon gelegentlich hingewiesen worden[1]), und auch Pfeiffer scheint neuerdings einer derartigen Auffassung zuzuneigen.[2])

Daß die Existenz farbiger Molekülverbindungen der ungesättigten Chloride, die den gleichen „Farbgesetzen" folgen, wie die halochromen Verbindungen der ungesättigten Ketone, auch für die noch nicht restlos geklärte Frage nach der Struktur der farbigen Säureadditionsprodukte der Ketone von Bedeutung werden könnte, ist vor einer Zeit[3]) ausgeführt worden; wir möchten in diesem Zusammenhang vorerst darauf nicht näher eingehen. Nur soll noch auf einen Unterschied zwischen beiden Reihen von Molekülverbindungen aufmerksam gemacht werden, der mit dem Einfluß des Addenden auf die Farbnuance zusammenhängt. Bei den ungesättigten Ketonen ist diese innerhalb gewisser Grenzen dehnbar, d. h. sie schwankt mit der Natur des Addenden nicht nur nach ihrer Intensität, sondern auch nach der Lage des Absorptionsstreifens selbst[4]), z. B. vertieft sich die Farbe mit der Stärke der Säure, ist bei neutralen Salzen heller wie bei sauren u. a. m. Pfeiffer[5]) gibt die Erklärung durch die verschieden starke Haftintensität des Addenden am Carbonylsauerstoff. Bei den ungesättigten Chloriden sind wir bis jetzt solchen Schwankungen nicht begegnet, trotzdem die Intensität der Färbung, je nach dem verwendeten Addenden, sehr wechseln kann; demnach scheint den verschiedenen Molekülverbindungen eines und desselben Chlorids nur eine charakteristische Farbe eigen zu sein, und nur ein mehr oder weniger weitgehender Zerfall der einzelnen Komplexe, der mit ihrer Beständigkeit zusammenhängt, einzutreten. Eine Erklärung für diesen

[1]) Ann. Chem. 415, 243 (1917).
[2]) Ann. Chem. 412, 256 (1917).
[3]) Ann. Chem. 415, 238 (1917).
[4]) Vgl. Stobbe, Ann. Chem. 370, 107 u. 118 (1909).
[5]) Ann. Chem. 383, 114 u. f. (1911).

Unterschied vermögen wir auf Grund der Pfeiffer schen Anschauungen nicht zu geben; sie müßte wohl daran anzuknüpfen suchen, daß das Atom, welches den Addenden aufnimmt, bei den Chloriden durch eine einfache, bei den Ketonen durch eine Lückenbindung an dem Kohlenstoff haftet.

Die besprochenen Beziehungen im Verhalten der ungesättigten Chloride und der ungesättigten Ketone haben schließlich dazu geführt, auch die Lösungen ungesättigter Ketone in flüssigem Schwefeldioxyd auf Leitfähigkeit zu prüfen. Die untersuchten Ketone, die in organischen Solvenzien zum Teil recht schwer löslich sind, lösten sich darin überraschend leicht, zeigen also ausgesprochene Neigung, mit Schwefeldioxyd Solvate zu bilden.

XIII.

| Keton | Molekulare Leitfähigkeit | Farbe der Lösung | Leitfähigkeit des zugehör. Chlorids |
|---|---|---|---|
| p,p-Dimethoxybenzophenon | $\mu_{28,5} = 0{,}0076$ | farblos | $\mu_{27,8} = 4{,}84$ |
| p,p-Dimethoxybenzalacetophenon | $\mu_{31,4} = 0{,}0696$ | intensiv gelb | $\mu_{34,2} = 82{,}72$ |
| Dibenzalaceton | $\mu_{25,3} = 0{,}0067$ | hellgelb | $\mu_{25,9} = 0{,}549$ |
| p,p-Dimethoxydibenzalaceton | $\mu_{30,55} = 0{,}0304$ | citronengelb bis orangegelb (in höh. Konzentration) | $\mu_{27,5} = 79{,}39$ |

Die beobachteten $\mu$-Werte sind demnach außerordentlich klein und stehen in gar keinem Verhältnis zu den Leitfähigkeitswerten der korrespondierenden Chloride. Bei den Ketonen 1 und 3 möchten wir sie denn auch nicht mit Bestimmtheit als Eigenleitfähigkeit der Ketone interpretieren, da sie in der Größenordnung der Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels liegen. Anders für die Ketone 2 und 4, wo ein Versuchsfehler ausgeschlossen ist, da auch ein Gang der Leitfähigkeit mit der Verdünnung festgestellt werden konnte, und da vor allem diese beiden Lösungen ausgesprochen tiefer gefärbt waren, wie gleich konzentrierte Lösungen in indifferenten organischen Lösungsmitteln. Eine Formulierung dieser leitenden Komplexe begegnet vorerst ähnlichen Schwierigkeiten, wie die

Deutung der Leitfähigkeit von Triphenylmethyl oder von organischen Kohlenwasserstoffen, wie Anthracen und Triphenylmethan, die Walden[1]) festgestellt hat.

### 6. Sekundäre und tertiäre ionogen gebundene Halogenatome.

Wie die ionogene Bindung des Halogens beeinflußt wird, wenn der Wasserstoff der Gruppe —CHCl— selbst durch andere Radikale ersetzt ist, das Halogen also tertiär wird, ist bis jetzt nur flüchtig gestreift worden.[2]) Walden[3]) hat diese Frage schon erörtert und ist auf Grund seines Beobachtungsmaterials zu dem Schluß gekommen, daß die Zahl der an den Kohlenstoff gebundenen Radikale überhaupt die Fähigkeit der elektrolytischen Dissoziation bestimmt, und daß nur tertiäre Verbindungen eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit zeigen. Die von uns untersuchten Chloride beweisen, daß auch sekundäre Halogenverbindungen mit den Eigenschaften starker Elektrolyte aufgebaut werden können. Gerade deswegen wäre es aber von großem Wert, in die Gruppe —CHCl— ein weiteres Phenyl für Wasserstoff einzuführen, und diese Abkömmlinge des Cinnamenyldiphenylmethans vergleichen zu können. Leider sind diese Verbindungen, nach denen wir suchen, noch nicht bekannt.

Es bleibt daher vorerst nur übrig, die in dieser Arbeit untersuchten Chloride mit den Triphenylmethylhalogeniden selbst zu vergleichen. Damit möchten wir die Frage anschneiden, ob die Existenzfähigkeit freier Methylradikale, die ja ebenfalls auf die besondere Beanspruchung des Methylkohlenstoffs zurückzuführen ist, in gesetzmäßiger Weise an bestimmte Mindestwerte für die meßbaren Reaktionen des ionogen gebundenen Halogens geknüpft ist; kommen dafür nicht noch andere Faktoren, vielleicht räumlicher Art in Frage, so sollten Diarylmethyle vielleicht aus denjenigen unter den ungesättigten Halogeniden zu erhalten sein, welche Triphenylmethylchlorid an Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms über-

[1]) Z. physik. Chem. **39**, 570 (1902).
[2]) Vgl. S. 11.
[3]) Ber. **35**, 2031 (1902).

treffen. Systematisch sind die Triarylmethylchloride in dieser Richtung noch nicht untersucht worden, besonders fehlen Leitfähigkeitsmessungen auf breiterer Basis, und wir sind selbst noch nicht dazu gekommen, diese Lücke auszufüllen; nur die Leitfähigkeit des Triphenylmethylchlorids selbst ist von Walden[1]) bestimmt worden. Die Kurve ist in Tabelle VI mit aufgenommen und läßt die Stellung des Chlorids zu den sekundären Chloriden erkennen, unter denen es keineswegs an der Spitze steht. Etwas mehr ist über ihre chemische Reaktionsfähigkeit bekannt. Nach den Messungen von Straus und Hüssy[2]) ist die Umsetzungsgeschwindigkeit von Triphenylchlormethan recht groß, erreicht aber nicht die einer Reihe der untersuchten sekundären Chloride. Die Einflüsse von Substituenten bewegen sich in beiden Reihen wieder in gleicher Richtung: Methoxyl steigert sie, Chlor setzt sie herunter, und zwar weisen die starken Ausschläge darauf hin, daß hier anscheinend eine dem Potenzgesetz von Baeyers analoge Steigerung zum Ausdruck kommt. Die Basizität der Carbinole, die von v. Baeyer gemessen wurde[3]), steht von beiden Substituenten in der gleichen, entgegengesetzt gerichteten Abhängigkeit, während beide, also auch wieder das Chlor, auf die Halochromiefarbe auxochrom wirken.

Ähnliches gilt qualitativ für den Ringschluß zum Fluoren, da im Biphenylenphenyl- und biphenylmethylchlorid stark geminderter Reaktionsfähigkeit des Halogens Vertiefung der Halochromiefarbe entspricht. Für den Fluorenring und die Halogensubstitution ergibt das Beobachtungsmaterial auch bereits eine Beziehung zu geminderter Dissoziationsfähigkeit der zugehörigen Hexaaryläthane.[4])

Wir haben in diesem Zusammenhang, veranlaßt durch die Arbeiten von Schlenck über Tribiphenylmethyl, an unsere Arbeit einige orientierende Messungen angeschlossen, um die Änderung von Umsetzungsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit beim Ersatz von Phenyl durch Biphenyl festzustellen, und das

---

[1]) A. a. O.

[2]) Ber. **42**, 2171 (1909).

[3]) Ber. **35**, 3013 (1902) und **38**, 586 (1905).

[4]) Literatur s. bei Schmidlin, Das Triphenylmethyl S. 175 u. f. (1914); vgl. ferner Gomberg, Journ. Am. chem. Soc. **39**, 1652 (1917).

noch unbekannte Chlorid des p,p-Diphenylbenzophenons und das Tribiphenylmethylchlorid untersucht.

XIV.

| Formel des Chlorids | Lösung in konz. $H_2SO_4$ | $\mu_v$ | 50 prozent. Umsetzung mit Wasser Stunden |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5.CCl_2.C_6H_5$ | gelb | $\mu_6 = 0{,}025$ [1]) | 28 |
| $CH_3O.C_6H_4.CCl_2.C_6H_4.OCH_3$ | dunkelrot | $\mu_{63,8} = 87$ | in wenigen Min. vollst. umgesetzt |
| $C_6H_5.C_6H_4.CCl_2.C_6H_4.C_6H_5$ | blaugrün | $\mu_{58,2} = 0{,}0204$ | in 24 Stunden unangegriffen |
| $(C_6H_5)_3.CCl$ | tiefgelb | $\mu_{51,3} = 10{,}43$ [2]) | $3\,^1/_2$ |
| $[C_6H_5.C_6H_4.]_3.CCl$ [3]) | blaustichigrot | $\mu_{65,3} = 75{,}45$ | ca. 3 |
| $CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3$ | blauviolett | $\mu_{53,7} = 89{,}53$ | $^1/_{60}$ |

Daraus ergibt sich für die Wirkung des Biphenylrestes vorerst kein einheitliches Bild. Beim Dibiphenyldichlormethan ist Reaktionsfähigkeit und Leitfähigkeit herabgesetzt, die Umsetzungsgeschwindigkeit mit Wasser bis zu einem Grade, daß das Chlorid bei der Prüfung nach dem Verfahren von Straus und Hüssy in 24 Stunden überhaupt nicht nachweisbar angegriffen wurde. Erst die Einführung des dritten Biphenylrestes bewirkt eine dann aber auch ganz überraschend große Steigerung und hebt das Chlorid weit über das Triphenylmethylchlorid hinaus, so daß ein Vergleich, der sich auf die trisubstituierten Methyle allein stützen würde, zu der entgegengesetzten Folgerung kommen müßte.[4]) Auffallend ist in beiden Fällen die starke farbvertiefende Wirkung des Biphenylrestes auf die Halochromiefarbe. Immerhin reicht das Tri-

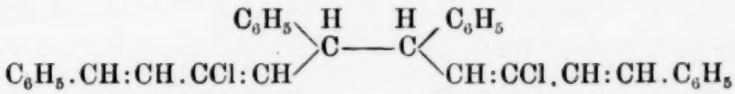
[1]) Nach Gomberg.

[2]) Nach Walden, Z. physik. Chem. 43, 454 (1903).

[3]) Schlenck und Weickel, Ann. Chem. 368, 303 (1909). Eine Kurve für die Leitfähigkeit dieses Chlorids ist in Tabelle VI mit aufgenommen; über die Genauigkeit, welche die Messungen an diesem Chlorid beanspruchen können, vgl. den Versuchsteil.

[4]) Um weiteres Material zu dieser Frage zu gewinnen, ist das Studium der ungesättigten Halogenverbindungen in Angriff genommen, die mit Phosphorpentachlorid aus p,$p_1$-Diphenyldibenzalaceton und p,$p_1$-Diphenylbenzalacetophenon erhalten werden können.

biphenylmethylchlorid an die bestleitenden und reaktionsfähigsten der von uns untersuchten Chloride nicht heran. Es erscheint aber verfrüht, daraus bereits positive Schlüsse in der Richtung ziehen zu wollen, daß für die Existenzfähigkeit freier Methylradikale noch andere Einflüsse, vielleicht räumlicher Natur, zu berücksichtigen sind, als sie Leitfähigkeit und Reaktionsfähigkeit des Halogens beherrschen. Wir erhoffen eine weitere Klärung dieser Frage auch aus dem Verhalten der komplizierten Äthanderivate, z. B.



die sich durch Verknüpfung zweier Moleküle der ungesättigten Chloride erhalten lassen müssen und deren Untersuchung in Angriff genommen ist.

---

## Versuchsteil.

### Allgemeines.

#### a) Reinigung des Lösungsmittels.

Das zu den Messungen verwandte Schwefeldioxyd wurde der Bombe entnommen. Es passierte zunächst eine Sicherheitsflasche, eine Spiralwaschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, einen Bimssteintrockenturm mit konzentrierter Schwefelsäure, dann ein U-förmig gebogenes Rohr mit Glaswolle, um mitgerissene Schwefelsäure zurückzuhalten, und wurde in gewöhnlichen, gut ausgedämpften Sodawasserflaschen unter Kühlung mit Kältemischung verdichtet. Die ganze Apparatur stand unter dem Druck einer Quecksilbersperre von 15 cm Höhe, die kurz vor der Aufnahmeflasche für das Schwefeldioxyd eingeschaltet war und gleichzeitig als Sicherheitsventil diente. Der Strom wird so reguliert, daß in etwa 8 Stunden ca. 300 ccm verdichtet sind.

Das verflüssigte Schwefeldioxyd wurde nach 24 stündigem Stehen über Phosphorpentoxyd in eine zweite, sorgfältig ausgedämpfte und peinlichst vorgetrocknete Flasche umdestilliert, die das Vorratsgefäß für die eigentliche Messung bildete (vgl. später); dabei waren beide Flaschen unter Vermeidung von

Gummiligaturen durch einen langen ⌐¬-förmigen Glasbügel verbunden, der in einer Erweiterung in seiner Mitte eine längere, dichte und sorgfältig trocken gehaltene Schicht von Glaswolle enthielt.

Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln betrug die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Schwefeldioxyds im Mittel aus den zahlreichen Messungen $K = 0{,}47 \times 10^{-6}$, ausgedrückt in reziproken Ohm[1]); die höchsten Werte lagen bei $0{,}8 \times 10^{-6}$, die niedersten unterhalb $0{,}27 \times 10^{-6}$, und damit außerhalb des Meßbereichs der verwendeten Brücke. Das Mittel kommt also dem von Walden[2]) für reinstes Schwefeldioxyd ermittelten Wert $0{,}96 \times 10^{-7}$ ziemlich nahe und ist günstiger als die Durchschnittswerte des dort zu den Einzelmessungen verwendeten Lösungsmittels.[3])

### b) Das Meßgefäß.

Das Meßgefäß entsprach im wesentlichen dem Modell, das von Straus und Ecker[4]) kurz beschrieben worden ist, nur war der Auslaßhahn unmittelbar an der Bodenkante angesetzt, so daß er eine vollständige Entleerung des Gefäßes gestattete. Diese kleine Änderung war für das der Messung vorangehende Abspülen der Elektroden sehr vorteilhaft. Das Gefäß faßte ca. 60 ccm und war bis zu 20 ccm von ccm zu ccm graduiert. Die Elektroden (1 × 2 cm) bestanden aus starkem Platinblech und wurden mit der Lummer-Kurlbaumschen Lösung[5]) platiniert. Die Kapazität wurde mit $^1/_{50}$-n. Chlorkaliumlösung bei 25° bestimmt und wiederholt auf Konstanz geprüft; die geringfügige Korrektur, die sich durch die Durchführung der Messungen bei 0° ergibt, ist nicht berücksichtigt.

---

[1]) Die in der Dissertation von A. Dützmann angegebenen wesentlich höheren Werte sind auf eine irrtümliche Interpretation der gemessenen Werte zurückzuführen.

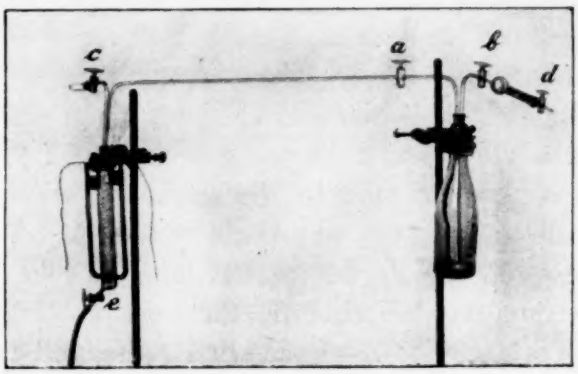
[2]) Z. anorg. Chem. **30**, 153 (1902).

[3]) Ebenda S. 158.

[4]) Ber. **39**, 2992 (1906).

[5]) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, 1898, S. 9.

Die folgende Abbildung gibt die zur Messung zusammengestellte Apparatur:




Beide Glaßgefäße hingen so hoch, daß Gefäße mit schmelzendem Eis bzw. Kältemischung leicht untergeschoben werden konnten.

Zum Verschluß dienten doppelt durchbohrte Gummistopfen mit Drahtligaturen. Das Spiel der Hähne ist ohne weiteres verständlich: *b* und *c* dienten zur Druckentlastung, *e* verband das Meßgefäß durch einen Druckschlauch mit einer stark gekühlten, trockenen, starkwandigen Flasche, aus welcher das Lösungsmittel, ohne weitere Messungen zu stören, abdunsten konnte, und in der die gelöste Substanz zurückblieb. Die Hähne *e* und *a* müssen besonders sorgfältig eingeschliffen sein.

Der verbindende Bügel aus dünnem Glas ist 50 cm lang und daher genügend elastisch, um die beim Einfüllen der Substanz notwendigen Verschiebungen ohne Bruchgefahr zu gestatten; das dem Meßgefäß zugekehrte Ende ist verjüngt und muß etwas unter die Fläche des Gummistopfens reichen. Die Überführung des Schwefeldioxyds geschieht unter dem eigenen Druck, wenn das Meßgefäß stark eingekühlt, und die Kühlung unter der Vorratsflasche entfernt wird; wesentlich ist hierbei, daß durch passende Regulierung des Hahnes *a* bei einiger Übung eine recht feine Dosierung möglich ist, und z. B. Zehntel-ccm sich ohne Schwierigkeit nachfüllen lassen.

Die Substanz wurde in einem langen Wägeröhrchen abgewogen und zum Lösungsmittel gegeben. Führt man die Operation zu zweit aus, so läßt sich das notwendige Öffnen des Verschlußstopfens auf wenige Sekunden beschränken; vorher

wird stark eingekühlt. Von diesem kurzen Moment abgesehen, findet die ganze Messung vom Abspülen der Elektroden an in geschlossener Apparatur statt. Auch geringe, an den Wänden haften gebliebene Substanzspuren lassen sich leicht durch Neigen des Bügels oder des Gefäßes herunterspülen. Das Durchmischen der Lösungen, das anfangs Schwierigkeiten machte, ist durch einen einfachen Kniff zu erreichen: Geringe Drehung am Auslaßhahn *e* bewirkt lebhaftes Aufsieden.

Das Volumen ließ sich unter Zuhilfenahme einer kleinen elektrischen Lampe leicht auf $^1/_{10}$ ccm genau schätzen. Abgelesen wurde stets der untere Meniscus, nur selten waren konzentrierte Lösungen so intensiv gefärbt, daß zunächst mit dem oberen Meniscus gearbeitet werden mußte. In diesen Fällen wurde nachträglich eine Korrektur angebracht, sobald der untere Meniscus bei weiterer Verdünnung zu erkennen war.

### c) Ausführung und Berechnung der Messungen.

Sämtliche Messungen sind bei 0° in schmelzendem Eis ausgeführt. Da zum Ein- und Nachfüllen mit Kältemischung gekühlt werden muß, ist das Gefäß vor dem Einbringen in den Thermostaten sorgfältig mit Eiswasser abzuspülen. Das Volumen nahm durch die Erwärmung auf 0° um 0,2–0,3 ccm zu.

Als Meßbrücke diente die Brücke von Hartmann und Braun mit Vergleichswiderständen bis 1000 Ohm, an die noch ein weiterer Vergleichswiderstand von 10000 Ohm angeschlossen werden konnte.

Vor jeder Messungsreihe wurden zunächst die Elektroden 2—3 mal gut mit dem zur Verwendung kommenden Schwefeldioxyd abgespült, dann wurde die Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels bestimmt, und die abgewogene Substanz zugegeben. Die gewählten Anfangskonzentrationen waren nach oben bestimmt durch die Löslichkeit der Substanzen, bei stark dissoziierten Chloriden, aber auch durch die intensive Färbung der Lösung, die unter Umständen das Ablesen der Menisken unmöglich machte.

Mit der beschriebenen Apparatur ließen sich die weiteren Verdünnungen durch Ablassen eines bestimmten Volumens der Lösung und Zugabe neuen Lösungsmittels herstellen. Diese

Methode der Messung der Volumina ist zwar bequemer, zweifellos aber bei der Form des Gefäßes weniger genau, als die von Walden[1]) angewandte Wägung. Wir nahmen die Fehlerquelle aber in den Kauf gegenüber dem Vorteil, die ganze Messungsreihe in geschlossener Apparatur durchzuführen und Feuchtigkeit leichter ausschließen zu können, als es nach der Wägungsmethode möglich erscheint. Spuren von Wasser waren aber im vorliegenden Falle doppelt gefährlich, weil, abgesehen von der Beeinflussung der Leitfähigkeit des Lösungsmittels[2]), die zu untersuchenden, zum Teil recht hochmolekularen Chloride sich mit Wasser sehr rasch umsetzen.[3])

Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen und der großen Empfindlichkeit der untersuchten Substanzen sind die Messungsergebnisse hinreichend genau. Es sind stets mindestens zwei unabhängige Messungsreihen[4]), meist mit Präparaten verschiedener Herstellung, durchgeführt worden. Beide Reihen zeigen neben vorzüglich übereinstimmenden Einzelwerten Schwankungen, die sich zwischen 1% und 3% bewegen; einen genauen Vergleich durch graphische Extrapolation der gemessenen Werte auf gleiche Verdünnungen haben wir nicht durchgeführt. Die folgenden Kurven geben solche Doppelmessungen für zwei Chloride, deren Leitfähigkeit etwa in derselben Größenordnung liegt. Zur besseren Übersicht sind die beiden Kurvenpaare auseinandergezogen; für die Kurven $II^a$ und $II^b$ gelten die linken, für die Kurven $I^a$ und $I^b$ die rechtsseitigen $\mu$-Werte.

Bei der Untersuchung nicht leitender Substanzen blieb die Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels nach der Substanzeinführung unverändert; darin liegt gleichzeitig die Gewähr, daß die in einigen Fällen, z. B. bei ungesättigten Ketonen, gemessenen sehr kleinen Leitfähigkeiten reale Bedeutung haben und nicht auf methodische Fehler zurückzuführen sind.

Im allgemeinen waren die untersuchten Lösungen stundenlang haltbar; wir haben uns in den verschiedensten Fällen

---

[1]) A. a. O. S. 152.

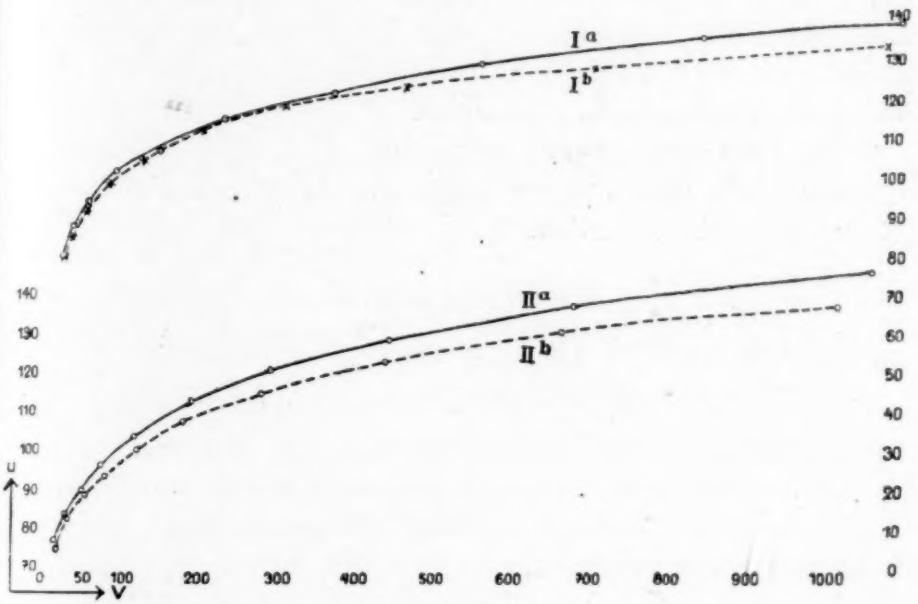
[2]) Ebenda S. 155.

[3]) Ber. 42, 2168 (1909).

[4]) Die als Kurven im theoretischen Teil wiedergegebenen Reihen sind im folgenden mit einem * gekennzeichnet.

von der Konstanz der gemessenen Einzelwerte überzeugt und damit gleichzeitig eine sichere Gewähr für die Apparatur gewonnen. Kleine Schwankungen wurden gelegentlich bei hohen Konzentrationen stark leitender Chloride beobachtet (etwa bei $v = 22$), verschwanden aber bei stärkerer Verdünnung. Scharf zu trennen sind aber davon die im theoretischen Teil bereits besprochenen Fälle, wo eine auf Zersetzung beruhende regel-

XV.




$\left.\begin{matrix} \mathrm{I^a} \\ \mathrm{I^b} \end{matrix}\right\}$ $CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$.

$\left.\begin{matrix} \mathrm{II^a} \\ \mathrm{II^b} \end{matrix}\right\}$ $CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH:CCl.C_6H_4.OCH_3$.

mäßige Abnahme, oder eine auf eine Umlagerung zurückzuführende Zunahme der Leitfähigkeit in der Konstitution begründet ist; endgültige Werte, welche die Größenordnung bestimmen, sind hier nur mit einer gewissen Annäherung zu erhalten, die durch die Möglichkeit mehr oder weniger raschen Arbeitens gegeben ist. Im folgenden ist bei solchen Substanzen daher stets auch die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit mit der Zeit angegeben.

Die molare Leitfähigkeit ist in reziproken Ohm ausgedrückt; die Leitfähigkeit des Lösungsmittels ist überall da

abgezogen, wo sie gegenüber der Leitfähigkeit der Lösung ins Gewicht fällt.

Bei einer Reihe gut leitender Substanzen haben sich die Dissoziationskonstanten ($K$) bestimmen lassen. Die Werte für $\mu_\infty$ sind hierzu aus zwei günstig liegenden Einzelmessungen errechnet worden. Die Konstante zeigt meist einen leichten Gang und durchläuft ein Minimum, wie es ähnlich auch bei wäßrigen Lösungen auftritt; immerhin ist die Übereinstimmung, besonders unter Berücksichtigung der experimentellen Verhältnisse, durchaus befriedigend, und die Werte für $K$ genügen vollkommen zur Orientierung, wenn ihnen als Mittelwerten auch eine gewisse Unsicherheit anhaftet.

Die folgenden Einzelmessungen sind aus praktischen Gründen nach den Ketonen geordnet, aus denen die Verbindungen dargestellt werden.

## Einzelmessungen.

### I. Abkömmlinge des Benzophenons und Fluorenons.

1. Diphenylchlormethan, $C_6H_5.CHCl.C_6H_5$.

Das Präparat wurde nach dem Verfahren von Montagne[1]) dargestellt und zur Messung nochmals frisch im Vakuum destilliert. Die konstant bei 165° (17 mm unkorr.) siedende Fraktion wurde verwendet.

Bei einer molekularen Konzentration von $v = 34{,}31$ zeigte die Lösung in Schwefeldioxyd den unveränderten Wert des reinen Lösungsmittels $\varkappa = 0{,}65 \times 10^{-6}$.

Einige Reaktionen des Diphenylchlormethans:

1. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Chlorid mit intensiv rotgelber Färbung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Die Lösung wird bald trüb und mehr bräunlich gefärbt. 2. Eine ätherische Quecksilberchloridlösung gibt mit einer ätherischen Diphenylchlormethanlösung keinen Niederschlag. 3. Eine benzolische Diphenylchlormethanlösung färbt sich auf Zusatz von Zinntetrachlorid gelb, doch nicht sehr intensiv; ohne Verdünnungsmittel ist das Gemisch orangegelb gefärbt, scheidet jedoch auch in Kältemischung nichts aus. Nach längerem Stehen erfolgten Ansätze von roten, derben Krystallen.

[1]) Rec. 25, 379 (1907).

2. Chlorid des 4,4'-Diphenylbenzophenons,
$C_6H_5.C_6H_4.CCl_2.C_6H_4.C_6H_5$.

a) Darstellung des 4,4'-Diphenylbenzophenons[1]: Eine fast quantitative Ausbeute erhält man nach folgender Vorschrift:

80 g (= 1 Mol.) gepulvertes Aluminiumchlorid werden mit 125 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen und in einer Eis–Kochsalzmischung gut eingekühlt. In diese Mischung destilliert man 42 ccm (= 60 g = 1,2 Mol.) Phosgen, das vorher in einer Einschmelzröhre verdichtet wird, und läßt eine Lösung von 77 g Diphenyl in Schwefelkohlenstoff eintropfen. Zunächst erfolgt keine merkbare Reaktion, allmählich entweicht Chlorwasserstoff. Das Gemisch wird gekühlt, bis die Kältemischung zergangen ist, bleibt dann 30 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wird zum Schluß kurze Zeit auf 50° erwärmt, Man gießt nun den Schwefelkohlenstoff von der tiefgefärbten Aluminiumverbindung ab und wäscht mit wenig Schwefelkohlenstoff nach. Die Aluminiumverbindung liefert beim Zersetzen mit Eis ein festes, grünliches Produkt, das mit Wasserdampf destilliert wird, um Spuren noch anhaftenden Diphenyls zu entfernen. Ausbeute an scharf getrocknetem Rohketon: 72 g = 83% der Theorie. Schmp. 225°. Feine Blättchen aus Tetrachloräthylen, Schmp. 228°. Die Farbreaktion mit konzentrierter $H_2SO_4$ ist gelb.

b) Darstellung des Chlorids: Das noch unbekannte Chlorid entsteht durch Zusammenschmelzen des Ketons mit Phosphorpentachlorid. 8,2 g werden mit 6 g Chlorid (für 1 Mol. ber. = 5,2 g) auf 140° erhitzt. Wenn alles geschmolzen ist, läßt man die Schmelze noch 10 Minuten bei dieser Temperatur und saugt dann das Phosphoroxychlorid im Vakuum ab. Beim Erkalten hinterbleibt ein fester, krystallinischer Kuchen. Das Rohprodukt wird zur Entfernung noch anhaftenden Phosphoroxychlorids mit Petroläther (Sdp. 40—60°) in einer Reibschale gut zerrieben, abgesaugt und mehrmals mit Petroläther (Sdp. 20—40°) nachgewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bildet das Chlorid ein violettes Pulver, das bei 125—130° trübe schmilzt. Die Reinigung des Chlorids bietet große

[1] Adam, Ann. chim. phys. [6] 15, 258 (1888).

Schwierigkeiten, da geringe Spuren Feuchtigkeit Bildung von Keton veranlassen, das trotz seiner Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln nur schwer völlig von dem Chlorid getrennt werden kann; Klarheit der Schmelze ist daher ein wichtiges Reinheitskriterium. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Äther gelöst. Dabei bleibt etwa 1 g sicher noch etwas Chlorid enthaltendes, grünliches Pulver ungelöst. Nach dem Filtrieren wird der Äther im Vakuum auf etwa $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens konzentriert; es setzt dann rasch die Krystallisation rein weißer, glänzender Prismen ein. Schmp. 135—136°. Die Krystallisation muß rechtzeitig unterbrochen werden, da nach längerem Stehen stets etwas Keton sich ausscheidet.

0,1812 g gaben 0,5102 g $CO_2$ und 0,0778 g $H_2O$.
0,2560 g gaben 0,1930 g AgCl.

| Berechnet für $C_{25}H_{18}Cl_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 77,09 | 76,80 % |
| H | 4,63 | 4,77 „ |
| Cl | 18,26 | 18,65 „ . |

Konzentrierte Schwefelsäure löst unter Salzsäureentwicklung mit blaugrüner Farbe.

c) Verseifung zu Keton: 1 g reines Chlorid wird in 10 ccm Benzol gelöst und auf einmal mit 75 ccm Methylalkohol versetzt. Die farblose Lösung scheidet nach ca. 5 Minuten silberglänzende, weiße Blättchen ab, die abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen wurden. Ihre Menge betrug 0,85 g. Der Schmelzpunkt (233—234°) sowie die Mischprobe ergaben, daß reines Keton vorlag. Auf diesem Wege über das Chlorid erhält man das Keton vollkommen rein, während sonst eine geringe grünliche Verunreinigung hartnäckig anhaftet und durch Krystallisation kaum abzutrennen ist.

Mit Wasser reagiert das Chlorid unter den von Straus und Hüssy[1]) angegebenen Bedingungen nach 24stündigem Schütteln nicht.

Verwendet wurden 0,9882 g in 150 ccm absolutem Äther und 250 ccm äthergesättigtes Wasser. Nach 24 Stunden war der Äther farblos und gab mit konzentrierter Schwefelsäure eine rein blaue Farbreaktion. Nach dem Abdestillieren des

[1]) Ber. 42, 2168 (1909).

Äthers im Vakuum hinterblieb das Chlorid direkt fest. Schmp. 133—135°.

d) Leitfähigkeit des Chlorids in flüssigem Schwefeldioxyd: Die zu den Messungen verwendeten verschiedenen Präparate waren zweimal aus Schwefelkohlenstoff–Petroläther und einmal aus Äther nach dem oben beschriebenen Verfahren krystallisiert. Schmp. 135—136° (136,5° klar). Bei beiden Messungsreihen ist eine Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds $\varkappa = 0{,}76 \times 10^{-6}$ in Abzug gebracht.

| 1. | | 2. | |
|---|---|---|---|
| $v$ | $\mu$ | $v$ | $\mu$ |
| 58,26 | 0,0204 | 55,38 | 0,0189 |
| 82,42 | 0,0252 | 83,20 | 0,0222 |
| 185,44 | 0,0311 | 171,4 | 0,0280 |

Die Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd ist rein blau und zeigt roten Dichroismus.

### 3. p,p$_1$-Dimethoxybenzophenon, $H_3CO.C_6H_4.CO.C_6H_4.OCH_3$.

Das Keton wurde nach den Angaben von Schnackenberg und Scholl[1]) dargestellt und zweimal aus Alkohol krystallisiert. Schmp. 143—144°. Die Lösung in Schwefeldioxyd war farblos und zeigte eine kleine Leitfähigkeit.

$$v = 28{,}5; \qquad \mu = 0{,}0076.$$

Bei diesem Wert ist $\varkappa_{SO_2} = 0{,}27 \times 10^{-6}$ in Abzug gebracht; in Wirklichkeit war die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels kleiner und lag außerhalb des Meßbereichs der Brücke. Der Wert für die molare Leitfähigkeit ist daher in Wirklichkeit etwas größer. Das Verhalten anderer, vor allem methoxylsubstituierter Ketone, die in dieser Arbeit untersucht wurden, spricht dafür, daß eine wenn auch geringe Eigenleitfähigkeit des Ketons darin zum Ausdruck kommt, und daß es sich nicht um einen Versuchsfehler handelt.

---

[1]) Ber. **36**, 654 (1903).

### 4. Chlorid des p,p$_1$-Dimethoxybenzophenons[1]), $H_3CO.C_6H_4.CCl_2.C_6H_4.OCH_3$.

Die Angaben über die Darstellung des Chlorids sind noch nicht veröffentlicht. Nach einer freundlichen Privatmitteilung von Prof. Staudinger entsteht das Chlorid aus dem Keton durch ca. 2 stündiges Erhitzen mit Oxalylchlorid ohne Lösungsmittel. Die Reinigung bietet wegen der enormen Empfindlichkeit des Chlorids gegen Feuchtigkeit und der Schwerlöslichkeit des dabei zurückgebildeten Ketons Schwierigkeiten und ist stets mit großen Verlusten verknüpft. Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen: 98—100°.

Die erste Messungsreihe wurde mit einem einmal aus Schwefelkohlenstoff–Petroläther krystallisierten Präparat ausgeführt. Das zur zweiten Reihe verwendete Präparat war nochmals aus Schwefelkohlenstoff–Petroläther umkrystallisiert und dann mit vorgelegtem Natronkalkrohr $^1/_2$ Stunde im Vakuum bei 30° getrocknet worden. Der Schmelzpunkt war unverändert.

Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds ($\varkappa = 0{,}27 \times 10^{-6}$) konnte hier vernachlässigt werden. Die Farbe der Schwefeldioxydlösung war zuerst dunkelrot, bei größeren Verdünnungen hellrot mit gelbrotem Dichroismus.

| 1. | | | 2.* | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | $\mu$ | $K_{(\mu_\infty = 131)}$ | $v$ | $\mu$ | $K_{(\mu_\infty = 135)}$ |
| 30,14 | 80,91 | 0,033 | 31,29 | 77,0 | 0,024 |
| 60,89 | 89,90 | 0,025 | 63,84 | 87,0 | 0,018 |
| 123,0 | 99,67 | 0,020 | 132,15 | 95,95 | 0,013 |
| 248,5 | 110,8 | 0,019 | 265,6 | 108,6 | 0,012 |
| 514,3 | 120,1 | 0,020 | 541,8 | 121,0 | 0,014 |
| 1049, | 134,0 | — | 1165,8 | 131,3 | 0,030 |
| 2151, | 141,5 | — | | | |
| | Mittel: | 0,023 | | Mittel: | 0,019 |

Das Mittel aus beiden Reihen ergibt für die Dissoziationskonstante den angenäherten Wert $K = 0{,}021$.

---

[1]) Ber. 47, 1641 (1911).

5. $p,p_1$-Dimethoxy-diphenyl-monochlormethan,
$H_3CO.C_6H_4.CHCl.C_6H_4.OCH_3$.

Man erhält das noch nicht beschriebene Chlorid aus dem zugehörigen Benzhydrol durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit Chlorcalcium versetzte benzolische Lösung. Das nach den Angaben von Schnackenberg und Scholl[1]) dargestellte $p,p_1$-Dimethoxybenzhydrol wurde aus Äther–Petroläther (Sdp. 60—75°) umkrystallisiert. Schmp. 69—70°.

10 g Benzhydrol wurden in 100 ccm Benzol gelöst, mit Chlorcalcium versetzt und unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Die Lösung trübte sich sofort, und das Chlorcalcium färbte sich rötlich an; zum Schluß war die Lösung selbst schön rötlich gefärbt. Nach 4 stündigem Stehen wurde der Überschuß gelösten Chlorwasserstoffs abgesaugt, die Lösung unter Feuchtigkeitsabschluß filtriert, und das Benzol im Vakuum abgedampft. Der Rückstand erstarrte völlig zu weißen, derben Krusten. Schmelzpunkt des Rohprodukts: 80—81°. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Rohprodukt wurde aus Petroläther vom Sdp. 75—95° umkrystallisiert. Schmp. 82—82,5°. Nach der Analyse enthielt es ca. 1% zuviel Chlor. Es wurde daher ca. $^1/_2$ Stunde lang im Vakuum mit vorgeschaltetem Natronkalkrohr im Wasserbade auf Schmelztemperatur erhitzt, nochmals aus Petroläther umkrystallisiert und bei 50° im Vakuum 1 Stunde getrocknet. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

0,1748 g gaben 0,4291 g $CO_2$ und 0,0919 g $H_2O$.
0,2029 g gaben 0,1094 g AgCl.

| Berechnet für $C_{15}H_{15}ClO_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 68,57 | 68,52 % |
| H | 5,71 | 5,88 „ |
| Cl | 13,52 | 13,33 „ . |

Das Chlorid löst sich in Schwefeldioxyd sehr rasch; die Farbe der Lösung ist gelbrot mit rotem Dichroismus.

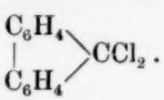
Von den folgenden Messungsreihen bezieht sich die erste auf das Präparat mit etwas zu hohem Chlorgehalt (vgl. oben), die zweite auf das analysenreine Präparat.

[1]) Ber. 36, 651 (1903).

| 1.* | | | 2. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | $\mu$ | $K \cdot 10^4$ ($\mu_\infty = 105$) | $v$ | $\mu$ | $K \cdot 10^4$ ($\mu_\infty = 99$) |
| 26,79 | 4,842 | 0,83 | 27,14 | 5,114 | 1,0 |
| 53,57 | 6,652 | 0,79 | 58,35 | 7,177 | 0,97 |
| 110,9 | 9,505 | 0,80 | 119,6 | 9,932 | 1,1 |
| 227,3 | 13,13 | 0,79 | 235,6 | 13,32 | 0,9 |
| 466,0 | 17,80 | 0,74 | 470,1 | 17,80 | 0,84 |
| 927,4 | 23,85 | 0,72 | 958,9 | 24,55 | 0,86 |
| 2828, | 37,85 | 0,71 | 1975, | 32,70 | 0,82 |
| 8627, | 58,0 | — | 3941, | 41,50 | 0,77 |
| 24155, | 78,80 | — | 11626, | 61,50 | 0,88 |
| | Mittel: | 0,77 | | Mittel: | 0,90 |

Der sofort nach dem Lösen abgelesene Wert sank zuerst etwas, blieb dann aber nach 10 Minuten konstant; bei den nachfolgenden Verdünnungen trat die Erscheinung nicht mehr auf, wenn die erste Ablesung erst nach 5 Minuten erfolgte. Von den Konzentrationen an, die unter $v = 250$ liegen, ist die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels mit $\varkappa = 0{,}89 \times 10^{-6}$ bzw. $0{,}74 \times 10^{-6}$ in Abzug gebracht. Für die Dissoziationskonstante ergibt das Mittel aus beiden Reihen den ungefähren Wert $K = 0{,}84 \times 10^{-4}$.

### 6. Chlorid des Fluorenons[1]),



Das Präparat war aus Fluorenon mit Phosphorpentachlorid dargestellt und mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert. Es war im Gegensatz zu den Angaben von Norris rein weiß. Schmp. 102—102,5°. Die Lösung in Schwefeldioxyd ist vollkommen farblos und zeigt keine Leitfähigkeit. Bei einer Konzentration von $v = 27{,}16$ war vor und nach der Zugabe der Substanz $\varkappa_{SO_2} = 0{,}7 \times 10^{-6}$. In der folgenden Tabelle ist die Umsetzungsgeschwindigkeit des Chlorids mit Wasser nach der Methode von Straus und Hüssy bestimmt; für die Beurteilung der Werte gilt natürlich das gleiche, was dort[2])

[1]) Norris, Ber. 43, 2948 (1910); vgl. auch J. Schmidt, ebenda S. 1798.

[2]) A. a. O. S. 2174 und 2175.

über das Chlorid des Benzophenons gesagt ist. Angewandte Substanz: 0,104 g in 150 ccm Äther und 250 ccm ätthergesättigtes Wasser ($t = 19°$).

| Zeit Stunden | Verbrauch ccm $^1/_{10}$-n. KOH (korr.) | | Abgespaltenes Cl in Proz. der Theorie |
|---|---|---|---|
| | gefunden pro 25 ccm | auf Gesamtlösung berechnet | |
| $^1/_4$ | — | — | — |
| $^1/_2$ | 0,053 | 0,47 | 0,54 |
| 1 | 0,11 | 0,90 | 1,01 |
| 3 | 0,16 | 1,26 | 1,42 |
| 8 | 0,58 | 3,79 | 4,29 |
| 24 | 1,63 | 9,06 | 10,24 |
| 48 | 2,37 | 12,01 | 13,56 |

Berechnet für 2 Cl: 30,21 %.

Wurde die ätherische Lösung jetzt aufgearbeitet, so bestand der Rückstand nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 60—75°) deutlich aus zweierlei Krystallen, die durch mechanisches Auslesen getrennt und durch nochmalige Krystallisation gereinigt werden konnten. Ein Teil bildete gelbe Nadeln und bestand aus Fluorenon (Schmp. 82—83°, Mischprobe), der andere derbe weiße Krystalle von unverändertem Chlorid (Schmp. 101—102°, Mischprobe).

Auch mit Methylalkohol reagiert das Chlorid überraschend langsam. Zu den folgenden Versuchen wurde die Substanz in 10 ccm Benzol gelöst und mit 75 ccm Methylalkohol versetzt. Nach der angegebenen Zeit wurde in der üblichen Weise die abgespaltene Salzsäure titrimetrisch bestimmt.

| Zeit Stunden | Angewandte Substanz | Verbrauch ccm $^1/_{10}$-n. KOH (korr.) | Abgespaltenes Cl in Proz. der Theorie |
|---|---|---|---|
| 1. $^1/_4$ | 0,5102 | 1,58 | 3,64 |
| 2. 2 | 0,4628 | 6,53 | 16,59 |
| 3. 24 | 0,4998 | 30,87 | 72,58 |

Berechnet für 2 Cl: 30,21 %. $t = 20—22°$.

Bei Versuch 1 war der Äther farblos, bei 2 deutlich gelblich (Fluorenonbildung), bei Versuch 3 war hauptsächlich Fluorenon gebildet (Schmp. 82—83°); das Rohprodukt enthielt aber noch unverändertes Chlorid.

**II. Abkömmlinge des Benzalacetophenons, $C_6H_5.CH{:}CH.CO.C_6H_5$.**

1. 1,3-Diphenyl-1,3-dichlor-propylen,

$C_6H_5.CH{:}CH.CO.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CHCl.CH{:}CCl.C_6H_5$.

Das Chlorid wurde nach den Angaben von Staudinger[1]) dargestellt und dreimal aus Petroläther umkrystallisiert. Das Präparat war schwach bräunlich gefärbt und schmolz bei 37,5—38,5°. Die beiden Messungsreihen sind mit dem gleichen Präparat ausgeführt. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds ist bei Reihe 1 mit $\varkappa = 0{,}44 \times 10^{-6}$ und bei Reihe 2 mit $\varkappa = 0{,}67 \times 10^{-6}$ in Abzug gebracht.

| 1. | | 2. | |
|---|---|---|---|
| $v$ | $\mu$ | $v$ | $\mu$ |
| 18,66 | 0,0537 | 25,92 | 0,0602 |
| 29,45 | 0,0668 | 39,13 | 0,0685 |
| 44,50 | 0,0685 | 80,62 | 0,0856 |

Die Lösung war deutlich rosa gefärbt und zeigte orangegelben Dichroismus.

2. $p,p_1$-Dichlor-1,3-diphenyl-1,3-dichlor-propylen,

$Cl.C_6H_4.CH{:}CH.CO.C_6H_4.Cl \longrightarrow Cl.C_6H_4.CHCl.CH{:}CCl.C_6H_4.Cl$.

Die Darstellung des Chlorids erfolgte nach den Angaben von Straus und Ackermann[2]). Schmp. 55—55,5°. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds ist mit $\varkappa = 0{,}49 \times 10^{-6}$ in Abzug gebracht.

| $v$ | $\mu$ |
|---|---|
| 32,31 | 0,0297 |
| 56,0 | 0,0397 |

Die Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd erfolgt rasch. Die Farbe der Lösung war ganz schwach rosa. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu der Angabe von Straus und Ackermann[3]), wonach die Lösung vollkommen farblos sein soll. Die abweichende Beobachtung wurde daher genau kontrolliert. Die Elektroden sind ohne Einfluß, da eine in einfachem Glasgefäß hergestellte Lösung von 0,21 g Chlorid

[1]) Ber. 42, 3975 (1909).
[2]) Ber. 42, 1813 (1909).
[3]) Ebenda, S. 1810.

in 20 ccm Schwefeldioxyd ebenfalls deutlich gefärbt war. Ferner prüften wir in diesem Falle noch besonders auf die Abwesenheit analytisch nachweisbarer Mengen Schwefelsäure. Zu diesem Zweck wurde das krystallisierte Chlorid, wie es nach dem Abdunsten des Schwefeldioxyds hinterblieb, mit Wasser digeriert und die Lösung mit Chlorbarium in salzsaurer Lösung versetzt. Es muß also angenommen werden, daß entweder Straus und Ackermann eine zu verdünnte Lösung zur Prüfung verwendeten, oder daß vielleicht eine geringe Eigenfarbe des Chlorids die geringe Rosafärbung optisch kompensiert hat.

### 3. $p,p_1$-Dichlor-1,3-diphenyl-1-brom-3-chlor-propylen-2,3 [1]),

$Cl.C_6H_4.CO.CH{:}CH.C_6H_4.Cl \longrightarrow Cl.C_6H_4.CHBr.CH{:}CCl.C_6H_4.Cl.$

Die Darstellung erfolgte nach den Angaben von Straus.[2]) Schmp. 96,5—97°. Bei der ersten Reihe ist eine Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds von $\varkappa = 0{,}31 \times 10^{-6}$, bei der zweiten von $\varkappa = 0{,}69 \times 10^{-6}$ in Abzug gebracht.

| 1. | | 2.* | |
|---|---|---|---|
| $v$ | $\mu$ | $v$ | $\mu$ |
| 31,33 | 0,1436 | 32,66 | 0,1449 |
| 49,47 | 0,1804 | 43,05 | 0,1688 |
| 75,45 | 0,2196 | 62,43 | 0,1968 |
| 111,3 | 0,2564 | 123,6 | 0,2784 |

Die Farbe der Lösung war schön rotstichig blau, doch nicht sehr intensiv. Die gewählte Anfangskonzentration entspricht ungefähr der Löslichkeit des Bromids.

### 4. $p,p_1$-Dimethoxy-benzalacetophenon [3]),

$H_3CO.C_6H_4.CH{:}CH.C{:}O.C_6H_4.OCH_3.$

Das Keton war aus Alkohol krystallisiert. Schmp. 100,2 bis 101°.

| $v$ | $\mu$ |
|---|---|
| 31,38 | 0,0696 |
| 57,59 | 0,0732 |

[1]) Über die feinere Konstit. d. Chlorobromide vgl. Straus, Ann. Chem. **393**, 268 u. f. (1912).

[2]) Ann. Chem. **370**, 315 (1909).

[3]) Ann. Chem. **374**, 139 (1910).

Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels ist nicht in Abzug gebracht, da $\varkappa < 0{,}27 \times 10^{-6}$ und nicht mehr gemessen werden konnte. Korrigiert man um diesen Wert, so entspricht $v = 31{,}38$, $\mu = 0{,}0609$.

Die Farbe der Lösung in Schwefeldioxyd war viel intensiver gelb, wie eine zum Vergleich dargestellte alkoholische Lösung gleicher Konzentration.

5. p,p$_1$-Dimethoxy-1,3-diphenyl-1,3-dichlor-propylen,
$CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH.CO.C_6H_4.OCH_3 \longrightarrow$
$CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH{:}CCl.C_6H_4.OCH_3$.

Das Chlorid war nach den Angaben von Straus und Krier[1]) dargestellt und mehrmals aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther krystallisiert worden. Es war rein weiß. Schmp. 77 bis 78°. Die beiden Messungsreihen sind mit zwei verschiedenen Präparaten vom gleichen Schmelzpunkt ausgeführt. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds ist nicht in Abzug gebracht.

| 1.* | | | 2. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | $\mu$ | $K_{(\mu_\infty = 127)}$ | $v$ | $\mu$ | $K_{(\mu_\infty = 135)}$ |
| 22,32 | 74,13 | 0,037 | 22,57 | 76,71 | 0,033 |
| 35,24 | 81,42 | 0,033 | 34,19 | 82,72 | 0,028 |
| 52,85 | 87,78 | 0,030 | 53,69 | 89,53 | 0,024 |
| 80,60 | 93,12 | 0,025 | 80,53 | 95,67 | 0,021 |
| 123,7 | 99,63 | 0,023 | 122,4 | 103,4 | 0,016 |
| 185,6 | 106,75 | 0,024 | 195,2 | 111,6 | 0,020 |
| 283,9 | 114,3 | 0,029 | 295,8 | 120,0 | 0,024 |
| 443,0 | 122,6 | — | 448,1 | 128,0 | 0,039 |
| 666,7 | 130,3 | — | 683,4 | 136,9 | — |
| 1020,0 | 138,4 | — | 1062,7 | 146,3 | — |
| | Mittel: | 0,029 | | Mittel: | 0,026 |

Das Mittel aus beiden Messungen gibt für die Dissoziationskonstante den ungefähren Wert $K = 0{,}027$.

Die konzentrierte Lösung war tief violett gefärbt, so daß selbst mit der Lampe das Volumen kaum abzulesen war. Bei großer Verdünnung wird die Farbe rein blau mit violettrotem Dichroismus.

[1]) Ann. Chem. **374**, 141 (1910).

6. $p,p_1$-Dimethoxy-1,3-diphenyl-1-brom-3-chlor-propylen-2,3,

$$CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH.CO.C_6H_4.OCH_3 \longrightarrow CH_3O.C_6H_4.CHBr.CH{:}CCl.C_6H_4.OCH_3.$$

Das Bromid wurde nach den Angaben von Straus und Krier[1]) dargestellt: 1,2628 g Chlorid und 1,6108 g Bromid wurden gemischt, 1 Stunde an der Pumpe getrocknet und $^1/_4$ Stunde zusammengeschmolzen. Über Nacht war das Produkt unter Petroläther krystallisiert; es wurde zweimal aus Schwefelkohlenstoff–Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 70—71°. Die beiden Messungsreihen beziehen sich auf das gleiche Präparat. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds konnte vernachlässigt werden. Die Farbe der Lösung war intensiv violett.

| 1. | | | 2.* | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | $\mu$ | $K_{(\mu_\infty = 131)}$ | $v$ | $\mu$ | $K_{(\mu_\infty = 136)}$ |
| 19,33 | 82,83 | 0,056 | 20,86 | 86,89 | 0,054 |
| 31,02 | 93,68 | 0,058 | 31,13 | 92,96 | 0,047 |
| 46,53 | 99,72 | 0,052 | 47,17 | 98,23 | 0,040 |
| 72,60 | 104,84 | 0,044 | 72,40 | 104,0 | 0,034 |
| 106,0 | 110,45 | 0,043 | 110,06 | 109,94 | 0,031 |
| 156,4 | 116,2 | 0,045 | 166,7 | 116,9 | 0,031 |
| 218,7 | 121,1 | 0,051 | 258,9 | 123,8 | 0,035 |
| 295,2 | 125,3 | — | 346,9 | 128,0 | 0,044 |
| | | | 527,8 | 134,1 | — |
| | | | 916,2 | 141,5 | — |
| | Mittel: | 0,050 | | Mittel: | 0,040 |

Das Mittel aus beiden Reihen gibt für die Dissoziationskonstante den angenäherten Wert $K = 0{,}045$.

7. $p,p_1$-Dimethoxy-1,3-diphenyl-1,3-dibrom-propylen,

$$CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH.CO.C_6H_4.OCH_3 \longrightarrow CH_3O.C_6H_4.CHBr.CH{:}CBr.C_6H_4.OCH_3.$$

Das Dibromid ist nach den Angaben von Straus[2]) dargestellt. Schmp. 63—64°. Die beiden Messungsreihen sind mit zwei Präparaten gesonderter Herstellung ausgeführt. Der Schmelzpunkt war derselbe. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds konnte unberücksichtigt bleiben. Die Farbe

[1]) Ann. Chem. 374, 197 (1910). [2]) Ebenda S. 164.

der Lösung war zunächst prachtvoll blauviolett, in starker Verdünnung rein indigoblau. Aus dem abgelassenen Schwefeldioxyd krystallisierte in der Vorlage das grüne Additionsprodukt.[1])

| 1. | | | 2.* | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | $\mu$ | $K_{(\mu_\infty = 140)}$ | $v$ | $\mu$ | $K_{(\mu_\infty = 145)}$ |
| 21,78 | 61,56 | — | 31,74 | 91,68 | 0,034 |
| 31,41 | 88,80 | 0,035 | 47,85 | 97,81 | 0,029 |
| 49,94 | 96,45 | 0,029 | 72,02 | 103,44 | 0,025 |
| 75,66 | 101,4 | 0,025 | 108,0 | 109,56 | 0,022 |
| 112,74 | 108,54 | 0,024 | 165,8 | 115,95 | 0,019 |
| 162,9 | 112,1 | 0,020 | 250,4 | 124,13 | 0,020 |
| 246,0 | 117,5 | 0,018 | 379,3 | 129,9 | 0,020 |
| 377,6 | 125,4 | 0,020 | 556,4 | 135,6 | 0,024 |
| 575,9 | 131,9 | 0,026 | 789,0 | 142,6 | — |
| 878,7 | 136,95 | — | 1153,3 | 147,3 | — |
| 1379,4 | 144,4 | — | 1932,0 | 155,5 | — |
| | Mittel: | 0,025 | | Mittel: | 0,024 |

## III. Abkömmlinge des Dibenzalacetons und Cinnamylidenacetophenons.

### 1. Dibenzalaceton, $C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.C_6H_5$.

Das Präparat wurde aus Essigester umkrystallisiert. Schmp. 112—113°. Die Lösung des Ketons in Schwefeldioxyd war nicht tiefer gefärbt wie eine etwa gleich konzentrierte Lösung in Methylalkohol; sie zeigte eine geringe Leitfähigkeit, die etwa der des p,$p_1$-Dimethoxybenzophenons gleichkommt und von der Größenordnung der des verwendeten Lösungsmittels ($\varkappa_{SO_2} = 0{,}76 \times 10^{-6}$) ist.

$$v = 25{,}26 \qquad \mu = 0{,}0067\,.$$

### 2. 1,5-Diphenyl-1,3-dichlor-pentadien-2,4,

$C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CHCl.CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_5$.

Das Chlorid war mit Oxalylchlorid[2]) dargestellt und einmal aus Äther–Petroläther, zweimal aus reinem Äther umkrystallisiert. Schmp. 77—77,5°. Die beiden Messungsreihen

[1]) Ann. Chem. **374**, 175 (1910).
[2]) Staudinger, Ber. **42**, 3966 (1909).

sind mit zwei verschiedenen Präparaten von gleichem Schmelzpunkt ausgeführt worden. Bei der ersten Reihe wurde eine Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds $\varkappa = 0{,}64 \times 10^{-6}$, bei der zweiten Reihe von $\varkappa = 0{,}46 \times 10^{-6}$ in Abzug gebracht. Die Lösung erfolgt rasch; die Farbe der Lösung ist blauviolett mit rotvioletter Fluorescenz.[1])

| 1. | | 2.* | |
|---|---|---|---|
| $v$ | $\mu$ | $v$ | $\mu$ |
| 17,71 | 0,553 | 17,70 | 0,536 |
| 26,38 | 0,593 | 25,93 | 0,549 |
| 40,63 | 0,643 | 38,24 | 0,605 |
| 60,54 | 0,750 | 56,41 | 0,684 |
| 89,29 | 0,890 | 84,33 | 0,795 |
| 136,17 | 1,027 | 127,34 | 0,931 |
| 204,25 | 1,210 | 198,64 | 1,130 |
| 307,4 | 1,444 | 283,06 | 1,321 |
| 415,0 | 1,649 | | |

3. $\beta$-Chlor-cinnamyliden-acetophenonalkohol[2]),
$C_6H_5.CH(OH).CH:CCl.CH:CH.C_6H_5$.

Die Darstellung des Präparates erfolgte nach den Angaben von Straus.[3]) Die zu den beiden Messungsreihen verwendeten Präparate waren auf verschiedene Weise dargestellt worden: Präparat 1 war zweimal aus Benzol–Petroläther, dann aus Schwefelkohlenstoff–Petroläther krystallisiert und rein weiß. Schmp. 53,5—55°. Präparat 2 war einmal aus Benzol–Petroläther krystallisiert und eine Spur bräunlich. Schmp. 56,5 bis 57°. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds ist bei beiden Reihen mit $\varkappa = 0{,}34 \times 10^{-6}$ abgezogen.

| 1. | | 2. | |
|---|---|---|---|
| $v$ | $\mu$ | $v$ | $\mu$ |
| 22,21 | 0,0560 | 18,66 | 0,0564 |
| 43,76 | 0,0637 | 35,68 | 0,0641 |

Der Anfangswert blieb 10 Minuten konstant. Die Ablesung erfolgte nach 5 Minuten.

Das Verhalten des Carbinols bei der Auflösung ist sehr merkwürdig. Eine Färbung der Lösung tritt nicht sofort ein, sondern entwickelt sich erst allmählich in ca. 1—2 Minuten.

[1]) Ber. **39**, 2992 (1906).
[2]) Ann. Chem. **393**, 251 Anm. 4 (1912). [3]) Ber. **40**, 2699 (1907).

Die Lösung ist zunächst grünlichgelb, schlägt aber bald in Violettrot um und vertieft sich zusehends. Die Zunahme der Färbung trat viel rascher ein wie bei dem zugehörigen chlorsubstituierten Carbinol (vgl. später), so daß der Zusammenhang mit der Änderung der Leitfähigkeit aus experimentellen Gründen hier nicht festzustellen war. Beim Einfüllen der Substanz in das Gefäß bildet sich zuerst oben aufschwimmend eine grünbräunliche Zone, die beim Umschütteln dann bereits die ganze Flüssigkeit violett färbt. Die Erscheinung tritt auch in einem elektrodenfreien Gefäß auf. (0,2 g Carbinol in 9 ccm $SO_2$).

4. Methyläther des $\beta$-Chlor-cinnamylidenacetophenonalkohols,

$C_6H_5.CH(OCH_3).CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_5$.

Der nach Straus[1]) dargestellte Äther wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und war rein weiß. Schmp. 54—55°. Die Lösung in Schwefeldioxyd war farblos und zeigte eine geringe Leitfähigkeit

$$v = 27{,}64; \qquad \mu = \text{ca. } 0{,}028 .$$

5. $p,p_1$-Dichlor-1,5-diphenyl-1,3-dichlor-pentadien-2,4,

$Cl.C_6H_4.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.C_6H_4.Cl \longrightarrow$
$Cl.C_6H_4.CHCl.CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_4.Cl$.

Das nach den Angaben von Straus und Ecker[2]) dargestellte Präparat wurde einmal aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther, zweimal aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert und war schwach gelblich gefärbt. Schmp. 101,5—102,5°. Die Farbe der Schwefeldioxydlösung war schön blau mit roter Fluorescenz. Bei der ersten Messungsreihe ist die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels mit $\varkappa = 0{,}56 \times 10^{-6}$, bei der zweiten mit $\varkappa = 0{,}35 \times 10^{-6}$ in Abzug gebracht.

| 1. | | 2. | |
|---|---|---|---|
| $v$ | $\mu$ | $v$ | $\mu$ |
| 27,33 | 0,321 | 28,77 | 0,342 |
| 40,86 | 0,381 | 40,65 | 0,409 |
| 60,17 | 0,438 | 61,48 | 0,473 |
| 87,38 | 0,501 | 92,22 | 0,567 |
| 127,6 | 0,572 | 135,57 | 0,656 |
| 185,0 | 0,640 | | |

[1]) Ber. 40, 2703 (1907).

[2]) Ber. 39, 2998 (1906).

### 6. $p,p_1$-Dichlor-$\beta$-chlor-cinnamyliden-acetophenonalkohol,

$$Cl.C_6H_4.CH(OH).CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.Cl.$$

Darstellung nach den Angaben von Straus und Caspari.[1]) Das zu der ersten Messungsreihe verwendete Präparat war beim Trocknen eine Spur gelblich geworden. Schmp. 94—95° (Zersetzung). Das zweite Präparat war rein. Schmp. 101—102°.

| 1. | | 2. | |
|---|---|---|---|
| $v$ | $\mu$ | $v$ | $\mu$ |
| 47,43 | 0,048 | 29,65 | 0,0397 |
| | | 48,37 | 0,0474 |

Bei der ersten Messung ist eine Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds von $\varkappa = 0{,}48 \times 10^{-6}$, bei der zweiten eine solche von $\varkappa = 0{,}30 \times 10^{-6}$ in Abzug gebracht.

Das Carbinol zeigte beim Lösen ähnliche Erscheinungen, wie sie bei dem nichtsubstituierten Carbinol beobachtet worden sind (vgl. dieses), nur erfolgte der Übergang zur gefärbten Lösung hier derart langsam, daß verschiedene Messungen in der Zwischenzeit möglich waren. Sie gestatteten, mit Sicherheit festzustellen, daß die Leitfähigkeit mit zunehmender Färbung zunimmt und nach einiger Zeit konstant wird.

Nach dem Einfüllen war zunächst nur eine schwach grünliche Färbung zu beobachten; als die letzten Reste der Substanz in Lösung gegangen waren, war die Lösung bereits schön blau mit roter Fluorescenz, doch war die Färbung noch nicht sehr intensiv. Der sofort nach der Lösung (ca. 2 Minuten nach dem Einfüllen) abgelesene Wert von $\mu = 0{,}0227$ stieg in 5 Minuten auf $\mu = 0{,}048$ und blieb dann 15 Minuten konstant. Der Anfangswert der zweiten Reihe $\mu = 0{,}0397$ ist der nach 15 Minuten erhaltene konstante Wert. Der Messungsgang während dieser Zeit ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

| Zeit nach Einfüllen der Substanz Minuten | Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \times 10^6$ | Bemerkung |
|---|---|---|
| 2 | 0,372 | |
| 7 | 1,03 | |
| 10 | 1,19 | Spuren ungelöst |
| 15 | 1,34 | Substanz gelöst |

[1]) Ber. **40**, 2705 (1907).

Dieses allmähliche Auftreten der blauen Färbung nach erfolgter Lösung des Carbinols stellten wir auch bei einem Kontrollversuch in einem Gefäß ohne Elektroden fest (0,1 g in 20 ccm Schwefeldioxyd). Der Farbumschlag der anfänglich nur schwach grünlich gefärbten Lösung entwickelte sich innerhalb 8—10 Minuten.

7. Methyläther des p,$p_1$-Dichlor-$\beta$-chlor-cinnamyliden-acetophenonalkohols,
$Cl.C_6H_4.CH(OCH_3).CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.Cl$.

Der nach Straus und Ecker[1]) erhaltene Äther war mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert und bildete glänzende Blättchen mit schwach gelblichem Stich. Schmp. 95—96°. Die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa = 0{,}3 \times 10^{-6}$ war nach Zugabe der Substanz in einer Konzentration von $v = 39{,}49$ unverändert. Der zuerst beobachtete Wert blieb über $^1/_4$ Stunde konstant. Die Lösung war ganz schwach gelblich; beim Abdunsten blieb ein schmieriger, blasiger Rückstand, der noch intensiv die blaue Schwefelsäurereaktion des Methyläthers gab.

Der Methyläther zeigte also keine nachweisbare Leitfähigkeit.

8. p,$p_1$-Dichlor-1,5-diphenyl-1-chlor-pentadien-2,4[2]),
$Cl.C_6H_4.CHCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_4.Cl$.

Das Präparat wurde nach den Angaben von Straus dargestellt und aus Schwefelkohlenstoff–Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 88—89°.

| | $v$ | $\mu$ |
|---|---|---|
| a) | 37,03 | 2,918 |
| b) | 224,1 | 8,272 |

Die beiden Werte sind die Anfangswerte zweier unabhängiger Versuche, die tunlichst rasch nach der Zugabe der Substanz bestimmt wurden. Die Leitfähigkeit nimmt, wie sich aus den folgenden, an die mitgeteilten beiden Einzelwerte anschließenden beiden Tabellen ergibt, rasch ab und sinkt auf die des Lösungsmittels.

[1]) Ber. 39, 3000 (1906). [2]) Ann. Chem. 393, 325 (1912).

| a) | | | b) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Zeit nach erfolgter Lösung Minuten | Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \times 10^3$ | Bemerkung | Zeit nach erfolgter Lösung Minuten | Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \times 10^3$ | Bemerkung |
| 3 | 0,79 | $\mu = 2{,}918$ | 1,5 | 0,37 | $\mu = 8{,}272$ |
| 4,5 | 0,73 | | 3,5 | 0,31 | |
| 6 | 0,68 | | 5,5 | 0,27 | |
| 7,5 | 0,65 | | 7,5 | 0,22 | |
| 8,5 | 0,58 | | 9,5 | 0,18 | |
| 12,5 | 0,47 | | 11,5 | 0,16 | |
| 15,5 | 0,38 | | 13,5 | 0,14 | |
| 18 | 0,33 | | 15,5 | 0,12 | |
| 21 | 0,28 | | 17,5 | 0,08 | |
| 26 | 0,20 | | 19,5 | 0,06 | |
| 59 | 0,04 * | * Die Lösung zeigte nur noch ganz schwach violette Grundfarbe | 21,5 | 0,046 | |
| | | | 23,5 | 0,03 | |
| | | | 41,5 | 0,013 | |
| | | | 55,5 | 0,010 | |
| | | | 85,5 | 0,008 | |

$$\varkappa_{SO_2} = 0{,}33 \times 10^{-6}.$$

Hand in Hand mit der Zunahme des Widerstandes geht eine Farbänderung der Lösung. Sie ist ursprünglich violettblau mit rotvioletter Fluorescenz, wie die Lösung des Chlorids in konzentrierter Schwefelsäure. Mit dem Rückgange der Leitfähigkeit verschwindet zuerst die rote Fluorescenz; bei den letzten Ablesungen war die Lösung in dünner Schicht kaum noch gefärbt und zeigte nur ganz schwach die violette Grundfarbe. Blieb die Lösung in Eis weiter stehen, so wurde sie zunächst grünlich und fluorescierte braunrot; nach ca. 1 Stunde war die Farbe rein gelb und zeigte kaum noch eine Spur rötlicher Fluorescenz.

### 9. Dianisalaceton[1]),

$$H_3CO.C_6H_4.CH{:}CH.C{:}O.CH{:}CH.C_6H_4.OCH_3.$$

Das zur Messung verwendete Präparat war aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert und nur sehr schwach gelb gefärbt.[2]) Schmp. 129,5—130°. Bei der Messungsreihe ist eine Eigen-

[1]) Ann. Chem. 374, 59 (1910). [2]) A. a. O.

leitfähigkeit des Schwefeldioxyds $\varkappa = 0{,}45 \times 10^{-6}$ in Abzug gebracht.

| $v$ | $\mu$ |
|---|---|
| 30,55 | 0,0304 |
| 62,32 | 0,0365 |

Der Anfangswert stellte sich nach 5—10 Minuten ein. Das Keton löst sich sehr leicht in flüssigem Schwefeldioxyd, so daß es beim Einfüllen zuerst als ca. 2 cm breiter, orangefarbener Ring auf dem unten noch farblosen Schwefeldioxyd schwimmt. Nach dem Durchmischen ist die Farbe der Lösung rein citronengelb.

### 10. p,p$_1$-Dimethoxy-1,5-diphenyl-1,3-dichlor-pentadien-2,4,

$$CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.C_6H_4.OCH_3 \longrightarrow CH_3O.C_6H_4.CHCl.CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_4.OCH_3.$$

Das Präparat war nach den Angaben von Straus und Lutz[1]) hergestellt und gelblich gefärbt. Schmp. 91—91,5°.

| 1.* | | | 2. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | $\mu$ | $K_{(\mu_\infty = 132)}$ | $v$ | $\mu$ | $K_{(\mu_\infty = 128)}$ |
| 27,5 | 79,39 | 0,033 | 26,58 | 79,05 | 0,037 |
| 39,67 | 87,29 | 0,033 | 36,72 | 84,42 | 0,035 |
| 62,36 | 93,02 | 0,027 | 55,36 | 91,04 | 0,032 |
| 96,09 | 100,8 | 0,026 | 83,95 | 97,8 | 0,029 |
| 149,5 | 105,6 | 0,021 | 128,3 | 103,6 | 0,027 |
| 232,3 | 114,2 | 0,024 | 202,3 | 111,75 | 0,030 |
| 369,0 | 120,8 | 0,027 | 306,96 | 118,2 | 0,035 |
| 559,0 | 129,0 | — | 463,5 | 122,7 | — |
| 846,0 | 136,0 | — | 702,2 | 127,8 | — |
| 1352,4 | 141,8 | — | 1081,4 | 133,8 | — |
| 2202,4 | 149,7 | — | | | |
| | Mittel: | 0,027 | | Mittel: | 0,032 |

Das Mittel aus beiden Reihen ergibt für die Dissoziationskonstante den ungefähren Wert $K = 0{,}030$.

Die Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd war grünstichig blau. Die Ablesungen mußten hier auf den unteren Meniscus umgerechnet werden, da die Lösung im Anfang zu wenig durchsichtig war (vgl. den allgemeinen Teil). Aus wieder-

[1]) Ann. Chem. **374**, 60 u. f. (1910).

holten Ablesungen der verdünnteren Lösung ergab sich dafür eine Korrektur von 0,5 ccm.

### 11. Methyläther des p,p$_1$-Dimethoxy-$\beta$-chlor-cinnamylidenacetophenonalkohols,

$CH_3O.C_6H_4.CH(OCH_3).CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_4.OCH_3$.

Der Äther war nach den Angaben von Straus und Lutz[1]) aus dem zugehörigen Chlorid dargestellt und hatte einen schwach gelblichen Schein. Schmp. 88—89°. Die Lösung des Äthers in Schwefeldioxyd zeigte ein sehr merkwürdiges Verhalten; sie war ursprünglich hellgrün, färbte sich aber mit der Zeit zusehends und war schließlich intensiv blaugrün. Der gewählten Anfangskonzentration $v = 42{,}84$ entsprach, gemessen 5 Minuten nach dem Einfüllen, eine molare Leitfähigkeit $\mu = 0{,}228$. Diese nahm aber dauernd zu. Die Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit mit der Zeit gibt die folgende Tabelle:

| Zeit nach erfolgter Lösung Minuten | Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \times 10^5$ | $\mu$ |
|---|---|---|
| 5 | 0,493 | ca. 0,228 |
| 10 | 0,913 | |
| 14 | 1,955 | |
| 24 | 2,46 | |
| 34 | 2,58 | |
| 44 | 2,70 | |
| 54 | 2,88 | |
| 64 | 3,03 | |
| 74 | 3,12 | |
| 84 | 3,22 | |
| 102 | 3,25 | 1,434 |

Anschließend an diesen letzten Wert ist dann die Leitfähigkeit einiger anderer Konzentrationen ermittelt worden; die Ablesungen erfolgten jeweils nach 10 Minuten.

| $v$ | $\mu$ |
|---|---|
| 42,84 | 1,434 |
| 62,95 | 1,465 |
| 94,50 | 1,575 |
| 142,50 | 1,716 |
| 225,8 | 1,878 |

[1]) Ann. Chem. 374, 71 (1910).

Wie die folgende, an diesen letzten Wert anschließende Tabelle zeigt, nimmt die Leitfähigkeit aber auch bei dieser geringeren Konzentration weiter zu, so daß die gemessenen Werte höchstens als Maß für die Größenordnung zu verwerten sind.

| Zeit Minuten | Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \times 10^6$ | $\mu$ |
|---|---|---|
| 0 | 8,32 | 1,878 |
| 30 | 9,86 | 2,23 |
| 90 | 15,7 | 3,55 |
| ca. 150 | 20,5 | 4,63 |

12. 1,5-Diphenyl-1,5-dichlor-pentadien-2,4,
$C_6H_5.CO.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CHCl.CH{:}CH.CH{:}CCl.C_6H_5$.

Das Chlorid war nach den Angaben von Straus[1]) dargestellt und einmal aus Petroläther (Sdp. 20—40°) umkrystallisiert. Schmp. 53—54°. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds $\varkappa < 0{,}27 \times 10^{-6}$ ist nicht in Abzug gebracht. Die Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd war intensiv violettrot, ähnlich der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.

| $v$ | $\mu$ |
|---|---|
| 29,63 | 1,099 |
| 59,31 | 1,521 |
| 118,6 | 2,074 |
| 234,8 | 2,889 |
| 446,2 | 3,752 |
| 1419,0 | 6,733 |

## IV. Abkömmlinge des Dicinnamylidenacetons.

1. Dicinnamylidenaceton, $(C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH)_2.C{:}O$.

Das Keton war aus Essigester, Benzol und Alkohol krystallisiert. Schmp. 144°.

Die Lösung in Schwefeldioxyd ist bedeutend tiefer orange gefärbt, wie eine gleich konzentrierte Benzollösung.

| $v$ | $\mu$ |
|---|---|
| 28,45 | 0,068 (0,063) |
| 62,60 | 0,082 |

[1]) Ann. Chem. **393**, 291 (1912).

Die Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels ist bei diesen Werten nicht in Abzug gebracht; sie war kleiner wie $0{,}27 \times 10^{-6}$ und lag außerhalb des Meßbereichs der Brücke. Der eingeklammerte Wert für $\mu$ ist mit diesem Wert selbst als Korrektur errechnet, also zu klein.

2. 1,9-Diphenyl-1,5-dichlor-nonatetren,

$$C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CHCl.CH{:}CH.CH{:}CCl.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5.$$

Das Chlorid wurde nach den Angaben von Straus und Hüssy[1]) aus Keton und Phosphorpentachlorid im Extraktionsapparat dargestellt. Unter gewissen Bedingungen läßt sich ein sehr reines Produkt direkt ohne den Umweg über das Carbinol durch Umkrystallisieren aus Äther erhalten. Das Rohchlorid aus 10 g Keton wurde möglichst rasch in $^1/_2$ Liter reinem Äther durch Kochen gelöst, dann wurde im Vakuum eingeengt, bis Ausscheidung eintrat, das so erhaltene Chlorid unter Feuchtigkeitsabschluß abfiltriert, mit wenig reinem Äther nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Schmp.: 112—113° schwach Sintern, 114° Schmelzen unter Zersetzung. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds ist nicht in Abzug gebracht. Die Farbe der Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd war blaugrün.

| | $v$ | $\mu$ |
|---|---|---|
| a) | 35,56 | 26,25 |
| b) | 134,6 | 52,60 |
| c) | 646,7 | 95,48 |

Diese drei angegebenen Werte sind die Anfangswerte dreier unabhängiger Messungen (a, b, c), die jede möglichst rasch (2 Minuten etwa) nach dem Einfüllen der Substanz abgelesen wurden. Konstanz der Werte ist nicht zu erreichen, die Leitfähigkeit der Lösung nimmt rapide ab. Für b und c ist diese Abnahme mit der Zeit in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

[1]) Ann. Chem. 374, 78 (1910).

| b) Zeit nach erfolgter Lösung Minuten | Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \times 10^3$ | Bemerkung | c) Zeit nach erfolgter Lösung Minuten | Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \times 10^3$ | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 0,39 | $\mu = 5{,}26$ | 3 | 0,148 | $\mu = 9{,}548$ |
| 4 | 0,36 | | 5 | 0,143 | |
| 5 | 0,35 | | 7 | 0,139 | |
| 6 | 0,33 | | 11 | 0,134 | |
| 9 | 0,32 | | 15 | 0,132 | |
| 11 | 0,303 | | 23 | 0,123 | |
| 13 | 0,29 | | 27 | 0,117 | |
| 14 | 0,277 | | 37 | 0,111 | |
| 26 | 0,222 | | 47 | 0,106 | |
| $\varkappa_{SO_2} = 0{,}67 \times 10^{-6}$ | | | $\varkappa_{SO_2} = 0{,}89 \times 10^{-6}$ | | |

Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein brauner Körper, der in Äther unlöslich war. Er schmolz sehr hoch, über 260°, unter Zersetzung, seine Lösung in Benzol gab mit konzentrierter Schwefelsäure eine violettblaue Reaktion; er war schwefelfrei. Die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure war merkwürdigerweise am Tage darauf wieder regelrecht grün.

### 2. 1,9-Diphenyl-5-chlor-nonatetrenol-1,

$C_6H_5.CH(OH).CH{:}CH.CH{:}CCl.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5$.

Das verwendete Präparat war nach den Angaben von Straus und Hüssy[1]) dargestellt und zweimal aus reinem Schwefelkohlenstoff ohne Petroläther zusatz umkrystallisiert worden. Merkwürdigerweise krystallisierte es nicht wie sonst in Nadeln, sondern in Blättchen, die im Aussehen dem zugehörigen Methyläther glichen. Das Präparat war schwach gelblich. Schmp. 117—118° unter Blasenbildung.

| $v$ | $\mu$ |
|---|---|
| 37,75 | ca. 2,303 |

Das Carbinol ist in Schwefeldioxyd ziemlich schwer löslich, so daß die angewandte Substanzmenge (0,2072 g) etwa 24 ccm benötigte. Die Lösung war zuerst sehr gelbstichig und nur schwach grün, allmählich wurde sie voll grün. Die

[1]) Ann. Chem. 374, 87 (1910).

gleiche Erscheinung zeigte ein Kontrollversuch in einem Gefäß ohne Elektroden.

Der angegebene Wert für $\mu$ wurde ca. 5 Minuten nach dem Einfüllen der Substanz bestimmt. Konstanz ist nicht zu erreichen. In der folgenden Tabelle ist die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit zusammengestellt.

| Zeit nach erfolgter Lösung Minuten | Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \times 10^3$ | Bemerkung |
|---|---|---|
| 5 | 0,061 | $\mu = 2{,}303$ |
| 7 | 0,059 | |
| 10 | 0,057 | |
| 14 | 0,052 | |
| 17 | 0,050 | $\varkappa_{SO_2} < 0{,}27 \times 10^{-6}$ |
| 19 | 0,048 | |
| 21 | 0,047 | |
| 23 | 0,046 | |
| 25 | 0,045 | |

Mit dieser Abnahme der Leitfähigkeit geht eine allmähliche Verfärbung der zuerst intensiv grünen Lösung parallel; bei der letzten Ablesung der Tabelle war sie bereits mißfarbig braungrün geworden. Beim Abdunsten blieb eine braunschwarze Schmiere zurück.

3. Methyläther des 1,9-Diphenyl-5-chlor-nonatetrenol-1, $C_6H_5.CH(OCH_3).CH{:}CH.CH{:}CCl.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5$.

Das verwendete Präparat war aus zwei, auf verschiedenem Wege erhaltenen Produkten gemischt. Das eine war aus reinem Carbinol und Methylalkohol[1]) dargestellt worden; Schmp. 122°; das zweite aus reinem Chlorid und Natriummethylat[2]) und zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert; Schmp. 118°.

| $v$ | $\mu$ |
|---|---|
| 39;4 | 1,289 |

Der Wert ist ca. 2—3 Minuten nach dem Einfüllen abgelesen. Hierbei war die Lösung noch hell gelbgrün gefärbt; rasch wird die Farbe immer intensiver grün und mit diesem

[1]) Ann. Chem. **374**, 89 (1910). [2]) Ebenda S. 86.

Umschlag Hand in Hand geht in diesem Fall eine Zunahme der Leitfähigkeit, die sich messend verfolgen ließ (vgl. die folgende Tabelle). Es scheinen sich jedoch zwei Erscheinungen zu überlagern, denn allmählich macht sich eine weitere Verfärbung der Lösung nach Braungrün bemerkbar, die vielleicht, wenn man aus dem Farbton Schlüsse ziehen darf, der im vorangehenden beschriebenen Veränderung des zugehörigen Carbinols entspricht, also einer Abnahme der Leitfähigkeit parallel gehen müßte.

| Zeit nach erfolgter Lösung Minuten | Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \times 10^3$ | Bemerkung |
|---|---|---|
| 2—3 | 0,033 | $\mu = 1{,}289$ |
| 4 | 0,0395 | |
| 5 | 0,042 | |
| 6 | 0,0455 | |
| 7 | 0,0488 | |
| 8 | 0,0517 | |
| 9 | 0,0538 | $\varkappa_{SO_2} = 0{,}48 \times 10^{-3}$ |
| 10 | 0,0560 | |
| 11 | 0,0584 | |
| 12 | 0,0612 | |
| 13 | 0,0625 | |
| 14 | 0,0639 | |
| 15 | 0,0655 | |
| 16 | 0,0672 | |
| 17 | 0,0682 | |
| 18 | 0,0693 | |
| 19 | 0,0700 | |
| 24 | 0,0723 | $\mu = 2{,}84$ |

### V. Tribiphenylchlormethan [1]), $(C_6H_5.C_6H_4)_3CCl$.

Das Präparat war aus Tribiphenylcarbinol durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit Chlorcalcium versetzte benzolische Lösung dargestellt worden und zweimal aus Äther umkrystallisiert. Schmp. 195—196°. Trotzdem ergab eine Halogenbestimmung (nach der Kalkmethode) 0,8% zu wenig

[1]) Schlenk, Ann. Chem. 372, 1 (1910).

Chlor, so daß die Werte für die Leitfähigkeit noch etwas höher liegen dürften. Da es im wesentlichen darauf ankam, die Größenordnung zum Vergleich mit den Benzylchloriden festzustellen, so ist eine Wiederholung, die eine erneute Darstellung des kostbaren Materials notwendig gemacht hätte, unterblieben. Die Lösung in Schwefeldioxyd war intensiv blaustichig rot gefärbt. Beim Abdunsten hinterblieb das von Schlenk[1]) beschriebene Additionsprodukt.

| $v$ | $\mu$ | $K_{(\mu_\infty = 125)}$ |
|---|---|---|
| 65,3 | 75,45 | 0,014 |
| 102,9 | 81,38 | 0,013 |
| 188,7 | 90,15 | 0,0099 |
| 323,2 | 99,86 | 0,0098 |
| 553,7 | 109,81 | 0,0114 |
| 1439,7 | 123,41 | |
| | | Mittel: 0,0116 |

Um auch hier den Vergleich mit der Geschwindigkeit einer chemischen Umsetzung zu erhalten, ist nach der von Straus und Hüssy ausgearbeiteten Methode die Umsetzung mit Wasser messend verfolgt worden. Wie bereits im theoretischen Teil ausgeführt worden ist, kann den Resultaten aber nur ein orientierender Wert zugesprochen werden. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Angewandte Substanz: 0,4810 g in 150 ccm Äther und 200 ccm ätthergesättigtes Wasser ($t = 16—17°$).

| Zeit Stunden | Verbrauch ccm $^1/_{10}$-n. KOH (korr.) | | Abgespaltenes Cl in Proz. der Theorie |
|---|---|---|---|
| | gefunden pro 25 ccm | auf Gesamtlösung berechnet | |
| $^1/_4$ | — | — | — |
| $^1/_2$ | — | — | — |
| 1 | 0,48 | 2,40 | 25,3 |
| 3 | 0,93 | 4,20 | 44,2 |
| $7^3/_4$ | 1,73 | 6,60 | 69,5 |
| ca. 20 | 2,15 | 6,64 | 69,9 |

Berechnet für 1 Cl: 7,01 %.

Die nach 15 und 20 Minuten entnommene Probe der Lösung reagierte auf Lackmus nicht sauer, auch nach 30 Minuten war

[1]) A. a. O.

der Verbrauch an Kalilauge derartig gering, daß er auf Rechnung des zur Verdünnung verwendeten Wassers gesetzt werden mußte. Nach der vorletzten Messung hatte das Schüttelgefäß versehentlich über Nacht ruhig gestanden und war dann am folgenden Tage 12 Stunden bewegt worden, so daß eine genaue Angabe über die Reaktionsdauer nicht gemacht werden kann. Für einen Vergleich mit Triphenylchlormethan sind leider die in der Dissertation von W. Hüssy[1]) für dieses mitgeteilten Einzelwerte nicht sehr günstig, da sie sich auf Mitteltemperaturen von 13° bzw. 21° beziehen. Es kommen hauptsächlich in Betracht die folgenden Werte des Triphenylchlormethans:

Für dreistündige Einwirkung 44,35% bei 21°, entsprechend 29,50% bei 13°. Für achtstündige Einwirkung 57,45% bei 13° bzw. für siebenstündige Einwirkung 65% bei 21°. Daraus ließe sich eine etwas größere Umsetzungsgeschwindigkeit für das Triphenylchlormethan herauslesen, die aber in keinem Verhältnis zu dem großen Unterschied in der Leitfähigkeit beider Verbindungen steht.

[1]) W. Hüssy, Diss. Straßburg 1909, S. 66.

# Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Von

**Emil Heuser.**

[Aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 23. August 1921.)

## I. Die Darstellung von Xylan.

Von **Emil Heuser** und **Maria Braden.**

Die Pentosane, welche weitverbreitet in der Natur, besonders im Getreidestroh, im Mais- und Bambusstroh, im Holz der Laub- und Nadelhölzer, ferner als Hauptbestandteile verschiedener Gummiarten vorkommen, sind bisher noch wenig erforscht worden. Wir kennen noch nicht einmal die empirische Zusammensetzung der Pentosane, ob es sich nun um Xylan, Araban oder andere Arten handelt, da keines dieser Produkte bisher in reiner Form vorlag. Tollens, welcher sich am meisten mit den Pentosanen beschäftigte, hat sie als Anhydrid der Pentosen aufgefaßt und ihnen demnach die Formel $C_5H_8O_4$ ($= C_5H_{10}O_5 - H_2O$) gegeben.[1]) Dafür spricht das Ergebnis der Hydrolyse, diese verwandelt die Pentosane in Pentosen.

Die Beziehungen, welche sicherlich in irgend einer Weise zwischen den Pentosanen und der Cellulose einerseits und dem Lignin andererseits in den Pflanzen und Hölzern bestehen, veranlaßte den einen von uns schon vor Jahren, sich diesem Gegenstand zu widmen, und es erscheint gerechtfertigt, daß wir die Ergebnisse unserer vielseitigen Arbeiten nunmehr bekannt geben.

Hierbei mußte das nächste Ziel naturgemäß darin bestehen, ein reines Produkt darzustellen. Erst dann konnte man darangehen, die Reaktionen der Pentosane zu studieren.

---

[1]) Diese Formel haben auch wir unseren später mitgeteilten Berechnungen zugrunde gelegt.

Wir haben zunächst, angeregt durch unsere Beschäftigung mit der Natur des Strohs der Getreidearten, das Xylan zum Gegenstand unserer Untersuchung gemacht.

Wählt man für die Darstellung des Xylans die von E. Salkowski[1]) angegebene Methode, so erhält man kein reines Produkt. Die Methode besteht darin, daß man das Stroh mit 6 prozent. Natronlauge zum Sieden erhitzt und den Auszug mit Fehlingscher Lösung versetzt, wodurch das Xylan als „Kupferxylan" abgeschieden wird. Diese Adsorptionsverbindung zerlegt man mit Salzsäure, filtriert das Xylan ab, wäscht es mit Alkohol und Äther und trocknet es vorsichtig auf dem Wasserbade.

Salkowski sieht als hauptsächlichstes Kriterium für die Reinheit das Verhalten des Xylans gegen verdünnte Natronlauge an; hierin muß es sich leicht und klar (mit gelblicher Farbe) auflösen. Dies ist jedoch durchaus kein Zeichen für die Reinheit des Produktes. Wohl hat Salkowski festgestellt, daß das aus Weizenstroh isolierte Xylan weder Araban, noch auch Galaktan und wahrscheinlich auch kein Mannan enthält. Andererseits ist die von ihm nachgewiesene Beimengung von Cellulose nur unbedeutender Art. Außer diesen Reinheitsprüfungen hat Salkowski noch die Elementaranalyse, der er aber selbst keine Beweiskraft zuspricht, außerdem die Bestimmung der Asche und die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure zu Xylose vorgenommen.

Was die Bestimmung der Asche anbelangt, so fand er 1,25—2,25%; durch nochmaliges Auflösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Fehlingscher Lösung ging die Asche auf 0,7% herunter.

Die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure lieferte „einen völlig erstarrenden krystallinischen Sirup".

Auch diesen letzten Befund wertet Salkowski als Zeichen der Reinheit seines Produktes. Er ermangelt jedoch der quantitativen Feststellung.

Hiernach ist es unwahrscheinlich, daß das von Salkowski hergestellte Produkt wirklich 96—97% Xylan enthielt.

Da das rein gedachte Xylan durch Destillation mit ver-

---

[1]) E. Salkowski, Z. physiol. Chem. 34, 35 und 240 (1901).

dünnter Salzsäure bei 130—140°, gemäß der Tollensschen Pentosanbestimmungsmethode, quantitativ in Furfurol und Wasser übergeht, so erschien uns die Furfurolausbeute als wichtigstes Kriterium für die Reinheit des Xylans.

Hierbei zeigte sich nun, daß das genau nach Salkowskis Methode aus Weizenstroh dargestellte Produkt im besten Falle nur so viel Furfurol ergab, als 80% des Ausgangsmaterials an Xylan entspricht, bei einem Aschenwert von 2,5—4,0%. Es ist deshalb anzunehmen, daß das Xylan in diesem Falle noch durch eine Reihe von aus dem Stroh stammenden Beimengungen, wie Lignin, Wachs und dergl. verunreinigt ist. Es gelang uns indessen weder durch die von Salkowski angegebene Reinigungsmethode, noch durch Extraktion mit Alkohol, noch auch durch Ausfällen des in Natronlauge wiedergelösten Produktes mit Alkohol und Salzsäure den Reinheitsgrad des Xylans wesentlich zu erhöhen. Nur die Asche konnten wir auf dem langwierigen Wege der Dialyse von 2—3 auf 0,70% vermindern.

Wir übergehen die zahlreichen Versuche, welche wir anstellten, um die Fehlingsche Lösung durch andere Metallsalzlösungen zu ersetzen, und erwähnen nur, daß man durch die Anwendung von Ferrosulfat als Fällungsmittel ein Rohprodukt erhält, dessen Werte für Xylan hinter denen des ersten Produktes um einige Prozente zurückbleiben, während die Asche durch Dialyse nicht soweit wie oben vermindert werden kann.

Wir übergehen auch die vielseitigen Versuche, nach welchen wir Xylan aus Strohzellstoffablauge gewonnen haben; denn das so erhaltene Xylan enthielt naturgemäß noch wesentliche Anteile an Verunreinigungen, insbesondere an Lignin. Eine Trennung von Lignin und Xylan gelingt nur auf Kosten des Xylans; der größte Teil wird bei der mittels 10prozent. Salzsäure in der Wärme durchgeführten Trennung zerstört. Schwache Salzsäurekonzentration und gewöhnliche Temperatur ermöglichen keine vollständige Abscheidung des Lignins.

Ein wesentlich besseres Ergebnis aber war zu erhoffen, wenn man als Ausgangsmaterial ein von vornherein schon viel reineres Produkt wählte, als es im Stroh vorliegt. Ein solches Ausgangsmaterial ist der gebleichte Strohzellstoff. Dieser enthält, worauf der eine von uns zusammen mit Haug schon

vor Jahren zuerst aufmerksam machte[1]), noch große Mengen Xylan, bis zu 26% und mehr. Dagegen fehlt hier insbesondere das Lignin, welches übrigens dem aus Stroh gewonnenen Xylan auch die graubraune Farbe verleiht. Wenn, wie es nach Salkowskis Versuchen wahrscheinlich war, Cellulose als Verunreinigung des Xylans nur in geringem Maße in Frage kommt, so konnte auf diese Weise ein wesentlich reineres Produkt erhofft werden. In der Tat erhielten wir jetzt ein etwa 87 prozent. Xylan. Überdies enthielt es viel weniger Asche als die aus Stroh gewonnenen Produkte, nämlich nur 0,67% (gegen 2,5—4%).

Die Natur der Verunreinigungen, die nunmehr auf etwa 13% verringert worden sind, konnten jedoch nicht identifiziert werden.

Wir versuchten nun weiter, den Reinheitsgrad des Xylans zu steigern.

Dies gelang uns durch eine Modifikation der Salkowskischen Methode, welche wir jedoch zunächst zu dem Zwecke anwendeten, um die Entfernung von Säuren und Salzen und um das Filtrieren des Xylans zu erleichtern. Beide Operationen dauern nach Salkowskis Methode außerordentlich lange, da das Xylan im feuchten Zustande eine kolloide Masse darstellt, welche Wasser, Salze und Säuren hartnäckig festhält.

Eine Abhilfe dieser Schwierigkeiten, welche, wie erwähnt, auch den Reinheitsgrad des Xylans erheblich steigerte, versprach das Verfahren einer Patentschrift (A. 25211, Kl. 12/0) von R. Adler, das die Gewinnung von salzfreier Oxycellulose bezweckt. Hiernach wird Oxycellulose mit einem indifferenten Lösungsmittel, das auf freie Oxycellulose nicht quellend wirkt, z. B. mit Alkohol, Aceton und dergl. angerührt, worauf eine Säure zugesetzt wird, deren Salze in demselben Lösungsmittel löslich sind. Enthält die Oxycellulose z. B. noch Natronlauge, so führt ein Zusatz von Salzsäure diese in Kochsalz über, das nun von dem indifferenten Lösungsmittel (das stets eine gewisse Menge Wasser aufgenommen hat) gelöst werden soll. Das Auswaschen der Oxycellulose erfolgt mit demselben Lösungsmittel.

---

[1]) Heuser u. Haug, Z. angew Chem. **31**, 99 (1918).

Hiernach war also — bei sinngemäßer Anwendung des Verfahrens auf die Gewinnung von Xylan mittels Fehlingscher Lösung — zunächst eine Verringerung des Salzgehaltes des Xylans zu erwarten. Durch die Einschränkung von Feuchtigkeit, nämlich dadurch, daß man an Stelle der wäßrigen Salzsäure gasförmigen Chlorwasserstoff zum Zersetzen des Kupferxylans verwendet und in 96 prozent. Alkohol arbeitet, konnte man aber auch hoffen, daß sich das Xylan nicht mehr in so stark gequollenem Zustande abscheiden und somit leichter filtrierbar würde. In der Tat wurden unsere Erwartungen erfüllt: durch Einleiten von Chlorwasserstoff in das in Alkohol suspendierte Kupferxylan ging die Zersetzung glatt und schnell vonstatten, und wir erhielten ein im Gegensatz zu der früheren Methode körniges und deshalb sehr leicht filtrierbares und auswaschbares Xylan.

Demgemäß war dieses Produkt auch frei von Salzsäure — was bei den früheren niemals der Fall war — und hinterließ nur wenig Asche, im Mittel 0,35%; in dieser ließ sich kein Kupfer nachweisen. Die Ausbeute aus Zellstoff betrug 21—22%. Überdies war es vollkommen weiß. Dieses Xylan erwies sich nun auch reiner als alle bisher dargestellten Präparate; denn sein Xylangehalt betrug 96%, bezogen auf absolut trockene und aschefreie Substanz.

Hierzu sei noch bemerkt, daß man nach der Tollensschen Methode nur dann einwandfreie Furfurolwerte aus Xylan erhält, wenn man die zu analysierende Probe in verdünnter, aber kalter Natronlauge (4 prozent.) gelöst, der Destillation mit Salzsäure unterwirft. Sonst fallen die Werte um etwa 4% zu niedrig aus. Offenbar treten ohne diese Vorsichtsmaßregel, welche überdies eine bessere Dosierung des Xylans gestattet, Überhitzungen ein, welche zur Zerstörung kleiner Mengen Xylan führen. Es kommt hinzu, daß das Xylan nach dem Zusatz von Salzsäure in kolloidem Zustande ausfällt; hierdurch wird sicherlich die Aufspaltung zu Furfurol erleichtert. Dies geht aus folgendem hervor: Während bei den früheren Destillationen meist viermal 30 ccm Flüssigkeit überdestilliert werden mußten, bis alles Furfurol übergegangen war, ließ sich jetzt schon nach dem dritten Übertreiben von 30 ccm Destillat in keinem Falle mehr Furfurol nachweisen. Es wäre

also leicht möglich, daß bei der Destillation weniger Xylan zerstört wird, da es in kürzerer Zeit in Furfurol zerlegt wird und infolgedessen auch nur kürzere Zeit der Erhitzung ausgesetzt ist.

Durch die Anwendung der oben beschriebenen Modifikation einerseits und durch die Verwendung von Strohzellstoff an Stelle von Stroh andererseits gelingt es somit, ein 96 prozent. Xylan darzustellen.[1])

Der Versuch konnte jedoch nicht unterlassen werden, über die Natur dieser 4% Nichtxylanstoffe Klarheit zu schaffen.

Hierbei war im Anschluß an die Salkowskischen Feststellungen doch in erster Linie an Cellulose zu denken; denn diese löst sich, der Natur des Xylangewinnungsverfahrens entsprechend, in verdünnter Natronlauge zum Teil auf, und es ist wahrscheinlich, daß sie in der depolymerisierten Form und bei dem kolloiden Charakter ihrer natronalkalischen Lösung durch die Salze der Fehlingschen Lösung zum Teil adsorbiert wird, nach der Zersetzung des Kupferxylans aber bei dem Xylan verbleibt.

Noch leichter als Cellulose wird die von der Bleiche des Zellstoffs herstammende Oxycellulose in Natronlauge gelöst. (Der von uns verwendete Strohzellstoff hatte die Kupferzahl 1,70.) Dasselbe ist der Fall mit der sogenannten Hemicellulose, als deren Bestandteile die Hexosane: Mannan und Galaktan in Frage kommen.[2]) Nach Salkowskis sorgfältigen Prüfungen ist aber die Anwesenheit von Hexosanen im Xylan unwahrscheinlich.

Lignin, Wachs und dergleichen Stoffe kommen, der Natur des gebleichten Zellstoffs gemäß, nicht in Frage, was auch durch die Analyse bestätigt werden konnte.

---

[1]) Dieses enthielt, nach Tollens und Ellet untersucht, kein Methylpentosan.

[2]) Hemicellulose ist ein noch ungeklärter Begriff, höchstens ein Sammelname, wie „Holzgummi". Versteht man unter Holzgummi in der Hauptsache Pentosane, so wären unter Hemicellulose hauptsächlich Hexosane zu verstehen. Es wäre wünschenswert, diese alten geheimnisvollen Sammelbegriffe fallen zu lassen und die Kennzeichnung auf die einzelnen, ihrer Natur nach bekannten oder doch irgendwie begrenzten Stoffe zu beschränken.

Ein geeigneter Weg, um die Natur der Verunreinigungen des Xylans zu ermitteln, schien uns nun die quantitativ durchgeführte Hydrolyse zu sein. Denn auf diese Weise mußten neben Xylose aus Cellulose und Oxycellulose: Glucose, aus Mannan und Galaktan: Mannose und Galaktose entstehen. Es war denkbar, diese Produkte der Hydrolyse zum Teil über die Osazone und Hydrazone, zum Teil durch Vergärung auf Alkohol zu fassen.

Von den früher zur Hydrolyse des Xylans angewendeten Methoden erschien jedoch deshalb keine einwandfrei, weil hierbei die Verzuckerung in der Wärme vorgenommen wird. Dadurch aber geht die Hydrolyse am Ende in eine Wasserabspaltung über: es entsteht Furfurol, und die Ausbeute an Xylose wird verringert. So wählten wir die auf kaltem Wege durchführbare Hydrolyse mittels hochkonzentrierter Salzsäure nach Willstätter und Zechmeister.[1]) Wir haben uns wiederholt überzeugt, daß auf diese Weise der Abbau des Xylans nicht bis zum Furfurol gelangt. Überdies erlaubte diese Methode eine stufenweise Verfolgung des hydrolytischen Vorgangs in bequemster Weise.

## II. Die Hydrolyse des Xylans.

Von **E. Heuser** und **E. Kürschner**.

Zur Verzuckerung des Xylans verwendeten wir eine 43 prozent. Salzsäure (spez. Gew. 1,21). Abgewogene Mengen Xylan versetzten wir in einem Maßkolben mit so viel der auf 0° abgekühlten Säure, daß die Lösung, auf Xylan bezogen, 1 prozent. war. Unter häufigem Umschütteln hielten wir die Temperatur $^1/_2$ Stunde lang auf 0°. Nach dieser Zeit war alles Xylan zu einer klaren, hellgelben Flüssigkeit gelöst. Wir brachten dann die Lösung auf Zimmertemperatur, füllten bis zur Marke mit Salzsäure von derselben Konzentration auf, verschlossen den Kolben dicht und überließen die Lösung sich selbst.

Die nun von Zeit zu Zeit entnommenen Proben dienten dazu, den Fortschritt der Hydrolyse zu verfolgen und dabei

[1]) Ber. **46**, 2403 (1913).

den Zeitpunkt zu ermitteln, von dem an die Xylose wieder zerstört wird.

Die Zuckerwerte bestimmten wir zunächst durch Reduktion nach dem Verfahren von Bertrand[1]), später auch durch Polarisation.

Zur Vorbereitung für diese Bestimmungen verdünnten wir die Proben unter Kühlung vorsichtig mit Wasser, neutralisierten mit Natriumcarbonat, ebenfalls unter Kühlung, filtrierten dann, wenn nötig, die Lösung, schüttelten sie kalt mit Tierkohle, filtrierten nochmals und füllten auf ein bestimmtes Volumen auf.

Was den Einfluß der hochkonzentrierten Salzsäure auf die gebildete Xylose anbelangt, so sei bemerkt, daß man nach Willstätter und Zechmeister bei 1 bis 2tägiger Einwirkung von Salzsäure (spez. Gew. 1,20) auf reine Baumwolle eine Ausbeute an Glucose erhält, die 95—96% der theoretisch zu erwartenden beträgt. Demnach übt also die Salzsäure in dieser Zeit einen nennenswerten Einfluß auf Glucose aus. Die später angeführten Versuche mit Xylan lassen erkennen, daß auch Xylose während der zur Verzuckerung erforderlichen Zeit durch Salzsäure vom spez. Gew. 1,21 innerhalb jener Grenzen zerstört wird. Wir kamen zu folgenden Ergebnissen der Hydrolyse des Xylans:

I. und II. Hydrolyse.

| Probeentnahme | Wiedergefundenes Xylan % | | Gefundene Xylose % der Theorie | |
|---|---|---|---|---|
| | I. Hydrolyse | II. Hydrolyse | I. Hydrolyse | II. Hydrolyse |
| Nach 17 Stunden | 81,02 | 79,42 | 84,68 | 82,80 |
| Nach 19 „ | 78,05 | 76,92 | 81,76 | 80,50 |

Die Proben I und II wurden gleichzeitig angesetzt. Der Zucker wurde durch Reduktion bestimmt. Die Werte für „wiedergefundenes Xylan“ ergeben sich aus den Xylosemengen, derart, daß gefundene Xylose zu angewandter Xylose (aus dem angewanten Xylan umgerechnet) in Beziehung gesetzt wurde. Die Prozente „gefundene Xylose“ beziehen sich auf die aus

[1]) Zitiert bei Willstätter und Zechmeister (a. a. O.).

dem Xylan theoretisch zu erwartende Xylosemenge. Da das angewandte Xylan nach der Furfurolausbeute nur 96 prozentig ist, so ist auch nur die Xylosemenge zugrunde gelegt worden, die aus dem 96 prozent. Xylan zu erwarten ist.

Das Ergebnis läßt erkennen, daß die Hydrolyse schon zu lange gedauert hat, da die Verlängerung der Hydrolyse von 17 auf 19 Stunden keine Zunahme, sondern eine Abnahme des Zuckerwertes bewirkt hat. Die tiefdunkelbraune Färbung der Lösung und der bei der Filtration der neutralisierten Lösung beobachtete, allerdings nur schwache, schwarz gefärbte Filterrückstand lassen auf Bildung von Huminsubstanzen und damit auf Zerstörung von Zucker schließen. Deshalb wurde bei allen Versuchen die Hydrolyseflüssigkeit (vor dem Ausschütteln mit Tierkohle) filtriert, um besser, als es durch Beobachtung der bloßen Färbung der Lösung möglich war, die Abscheidung von Huminsubstanzen festzustellen. Wägbare Mengen von Huminsubstanzen wurden jedoch in keinem Falle abgeschieden.

### III. und IV. Hydrolyse.

Bei diesen, unter denselben Bedingungen wie zuvor angesetzten Versuchen wurde die erste Probe bereits nach 9 Stunden entnommen. Die Lösung war grünlichbraun gefärbt, aber noch etwas durchsichtig. Auch bei der zweiten Entnahme war die Lösung noch durchscheinend grünlichbraun, während sie bei den späteren Entnahmen eine mehr dunkelbraune Färbung hatte. Die Abscheidung der Huminsubstanzen bei der Filtration der neutralisierten Proben war auch hier nur gering.

| Probeentnahme | | | | Wiedergefundenes Xylan % | Gefundene Xylose % der Theorie |
|---|---|---|---|---|---|
| III. Hydrolyse. | 1. | Nach 9 Stunden | | 81,5 | 84,46 |
| „ „ | 2. | „ 11½ | „ | 89,1 | 92,43 |
| „ „ | 3. | „ 14 | „ | 84,8 | 87,52 |
| „ „ | 4. | „ 17 | „ | 77,4 | 80,16 |
| IV. „ | 1. | „ 9¼ | „ | 85,0 | 87,99 |
| „ „ | 2. | „ 11¾ | „ | 91,2 | 95,00 |
| „ „ | 3. | „ 13¾ | „ | 86,2 | 89,60 |
| „ „ | 4. | „ 16½ | „ | 77,4 | 80,16 |

Hieraus geht hervor, daß schon nach 11—12 Stunden der Höchstwert der Verzuckerung erreicht wird.

Um den Einfluß der Huminsubstanzen auf das Reduktionsvermögen zu prüfen, haben wir bei der 4. Entnahme (Hydrolyse III nach 17 Stunden und Hydrolyse IV nach $16^1/_2$ Stunden) je eine Probe, ohne mit Tierkohle auszuschütteln, auf Reduktionsvermögen untersucht. Jedoch haben wir keine Zunahme des Reduktionsvermögens, welche außerhalb der Fehlergrenze läge, feststellen können:

Statt 77,4 % bei Hydrolyse III wurden wiedergefunden: 78,0 % Xylan.
„ 77,4 „ „ „ IV „ „ : 77,5 „ „ .

Immerhin zeigte sich, daß durch das Schütteln mit Tierkohle noch ein Rest an Huminsubstanzen aus der Xyloselösung entfernt wird, was auch daraus erhellt, daß die nach der Filtration noch gelblich gefärbte Flüssigkeit nach dem Behandeln mit Tierkohle vollständig farblos wird.

## V. Hydrolyse.

Willstätter und Zechmeister haben gezeigt, daß die Zerstörung von Glucose durch hochkonzentrierte Salzsäure mit der Konzentration der Lösung an Glucose zunimmt. Ähnliches war für Xylose zu erwarten. Wir wendeten diesmal so viel Xylan an, daß die Lösung etwa 5 prozentig (bezogen auf Xylan) war.

| Probeentnahme | Wiedergefundenes Xylan % | Gefundene Xylose % der Theorie |
|---|---|---|
| Nach $8^1/_2$ Stunden | 81,30 | 84,80 |
| „ 10 „ | 82,00 | 84,73 |
| „ $12^1/_2$ „ | 87,90 | 91,37 |
| „ $14^1/_2$ „ | 78,20 | 81,23 |

In der Tat ist im Vergleich zur 1 prozent. Lösung ein Abfall eingetreten; auch war die Lösung dunkler gefärbt.

Nimmt man an, daß nach 12 Stunden (III. und IV. Hydrolyse) der Höchstwert des Reduktionsvermögens zugleich das Ende der Hydrolyse anzeigt, derart, daß nach dieser Zeit die

gesamte verzuckerbare Substanz des Rohxylans in Zucker übergeführt worden ist, so sind rund 91% des Xylans wiedergefunden worden. Dieser Wert aber ist in Wirklichkeit sicherlich höher, denn einige Prozente Xylose werden durch die starke Salzsäure zerstört. Die zerstörte Menge ergibt sich aus den entsprechenden Prozenten Xylose der Theorie. Sind hier nur 95% der theoretisch aus 96 prozent. Xylan zu erwartenden Xylosemenge erhalten worden, so mußten 100—95 = 5% Xylose (entsprechend 4,4% Xylan) zerstört worden sein. Rechnet man diesen Wert (4,4) den 91,00% hinzu, so sind in der Tat 95,4% Xylan wiedergefunden worden, d. h. alles Xylan, welches gemäß der Furfurolausbeute im Rohprodukt als vorhanden angenommen werden mußte. Demnach erscheinen auch hier wieder die 4% Verunreinigungen, deren Natur noch unaufgeklärt ist.

Bei den oben mitgeteilten Berechnungen wurde die Voraussetzung gemacht, daß der gesamte entstandene Zucker nur aus Xylose besteht.

Hierfür aber war noch der experimentelle Beweis zu erbringen.

Zunächst erschien hierfür die Kontrolle der Reduktionswerte durch Polarisation geeignet zu sein.

Diese führten wir an einer nach dem Reduktionswert 10 prozent. Zuckerlösung (aus Xylan) aus. Die Neutralisation dieser Lösung erfolgte statt mit Natriumcarbonat mit Bleicarbonat. Das ausgefallene Bleichlorid wurde möglichst vollständig entfernt, und die Lösung so weit aufgefüllt, daß sie in bezug auf Xylose wieder 10 prozentig wurde. Für die Polarisation wurden zwei Proben verwandt; beide waren nach $12^1/_2$ stündiger Einwirkung der Salzsäure aus Hydrolyse V entnommen worden. Die Lösungen (a und b) waren 9,98 prozentig in bezug auf Xylose. Die Polarisation ergab in zwei Ablesungen:

$\alpha_D$: 79,24° und 79,12° für Lösung a,
$\alpha_D$: 79,11° und 78,99° „ „ b.

Reine Xylose in 10 prozent. Lösung gibt nach von Lippmann (Chemie der Zuckerarten) eine Ablenkung von $\alpha_D = 18{,}59$ für eine 10 prozent. Xyloselösung.

Diese starke Abweichung ließ die Vermutung aufkommen,

es könnten stark drehende oder aber zwar nicht reduzierende, aber optisch aktive Substanzen der Xylose beigemengt sein. Als Zucker kämen in erster Linie Glucose und Mannose in Betracht.

Zunächst wurde versucht, über die Osazone eine Identifizierung bzw. Trennung der vorliegenden Zucker durchzuführen.

Von den in Frage kommenden Osazonen ist das Xylosazon[1]), das in langen, seideglänzenden, hellgelben Nadeln oder in goldgelben Tafeln krystallisiert, leicht löslich in heißem Wasser und in Aceton, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Der Schmelzpunkt beträgt nach

Hébert: 152—155°,
Bauer: 155°,
Koch: 160°,
Holleman (Organ. Chemie, Aufl. 1920) 160°.

Wie das d-Glucosazon, so ist auch das mit diesem identische d-Mannosazon[2]) gekennzeichnet durch gelbe, kugelige Krystalle, die in heißem Wasser unlöslich[3]), in heißem Alkohol und in heißem Aceton leicht löslich, in kaltem Aceton aber unlöslich sind.

Besonders charakteristisch für Mannose ist jedoch ihr Phenylhydrazon, das in kaltem Wasser unlöslich ist, daher bei Behandlung der Zuckerlösung bereits in der Kälte ausfällt. Es bildet farblose, rhombische, glänzende Tafeln oder Prismen.[4]) Sein Schmelzpunkt beträgt nach E. Fischer[5]) 195—200°.

### Darstellung des Osazons aus der Lösung des hydrolysierten Xylans.[6])

Zu einer 5prozent. Xylanzuckerlösung wurden 2 Teile salzsaures Phenylhydrazin und 3 Teile Natriumacetat hinzugefügt und nach $^1/_2$ stündigem Stehen in der Kälte $1^1/_2$ Stunde

---

[1]) v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten S. 140 (1904).
[2]) Ebenda S. 661.
[3]) In unreinem Zustande ist das Glucosazon in heißem Wasser ziemlich löslich; Düll, Chem.-Ztg. 17, 68 (1893).
[4]) v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten S. 659 (1904).
[5]) Ber. 20, 821 (1887); 22, 1805 (1889).
[6]) Ber. 22, 1046 (1889); Chem.-Ztg. 12, 1006 u. 1624 (1888).

auf dem Wasserbade erhitzt. Da vor dem Erhitzen keine Abscheidung beobachtet wurde, so muß auf die Abwesenheit irgendwie nennenswerter Mengen Mannose geschlossen werden. Auch beim Erhitzen trat keine Abscheidung eines Osazons, lediglich eine Trübung der Lösung ein. Glucosazon ließ sich also in der Zuckerlösung gleichfalls nicht nachweisen, zumal auch die Trübung milchigweiß und nicht gelblich gefärbt war. Nach Erkalten erstarrte die ganze Lösung zu arsengelben bis goldgelben Blättchen, die abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Aceton umkrystallisiert wurden. Dabei ging die gesamte krystallisierte Masse in Lösung, es blieb kein in Aceton unlöslicher Rückstand, der auf Glucosazon hätte hinweisen können. Es war also auf diese Art weder Mannose, noch Glucose nachweisbar.

Das Osazon wurde dann in heißem Wasser gelöst, nach Erkalten nochmals filtriert und aus Aceton umkrystallisiert.

Aus Probe I (Entnahme 1 aus Hydrolyse V), die, auf das angewendete Xylan berechnet, etwa 2,27 g Xylose enthalten müßte, wurden erhalten: 24,9% der theoretischen Osazonmenge. Aus Probe II (Entnahme 3 aus Hydrolyse V), die, auf das angewandte Xylan berechnet, etwa 2,27 g Xylose enthalten müßte, wurden erhalten: 27,1% des theoretisch zu erzielenden Osazons. Die beiden Osazone hatten den Schmp. 153,5—154° korr., und zwar übereinstimmend. (Schmelzpunkt des reinen Xylosazons vgl. oben.)

Die Osazondarstellung durfte aber nicht die einzige Prüfung auf die Identität des gewonnenen Zuckers bleiben, deshalb wurden Prüfungen auf die Vergärbarkeit des aus Xylan erhaltenen Zuckers unternommen.

### Vergärung des hydrolysierten Xylans.

Bei Hydrolyse III und IV entnahmen wir nach 14 bzw. $13^3/_4$ Stunden je 100 ccm, enthaltend etwa 1 g Xylose. Da die Vergärung durch Anwesenheit von viel Kochsalz stark beeinträchtigt wird, so haben wir die zur Gärung bestimmten Zuckerlösungen mit Bleicarbonat neutralisiert; das gebildete Bleichlorid aber wurde durch Eindampfen im Vakuum und Behandlung mit Alkohol entfernt. Zu diesen Lösungen setzten wir je 0,5 g frische gewaschene Bierhefe und je 5 ccm Hay-

ducksche Nährlösung[1]) zu. Dann wurden beide Lösungen bei 30—40° sich selbst überlassen. Die Lösung aus Hydrolyse III wurde nach 24 Stunden mit Kochsalz versetzt und einer Destillation unterworfen, um den etwa entstandenen Alkohol überzutreiben. Der Siedebeginn trat erst bei 98,5° ein; eine Alkoholbestimmung durch Ermittlung des spezifischen Gewichts versprach daher keinen Erfolg. Auch die im Destillat vorgenommene Jodoformreaktion führte zu keiner Abscheidung, sondern beschränkte sich auf einen allerdings deutlichen Geruch nach Jodoform.

Ebenso verhielt sich die nach 40 stündiger Gärung untersuchte Lösung aus Hydrolyse IV. Falls sich also überhaupt Alkohol gebildet hatte, so waren in jedem Falle keine meßbaren Mengen entstanden, also auch keine bemerkenswerte Mengen Hexosen nachweisbar. Hiernach kann wohl angenommen werden, daß bei der Hydrolyse des Rohxylans nur Xylose entstanden ist. Zur Erhärtung dieser Schlußfolgerung schien es jedoch noch notwendig, auch die Xylose in Substanz zu isolieren.

### Darstellung von Xylose aus Xylan.

Bisher bediente man sich zur Darstellung von Xylose aus Xylan hauptsächlich der mit verdünnten Säuren arbeitenden Methoden. Councler[2]) hat die Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure, Salkowski[3]) die mit verdünnter Schwefelsäure untersucht und beschrieben.

I. Wir versuchten jedoch zunächst, die Xylose aus der Lösung in hochkonzentrierter Salzsäure, in der die Hydrolyse durchgeführt worden war, in krystallisierter Form zu isolieren. Zu diesem Zwecke setzten wir die Lösung, bezogen auf Xylose etwa 4 prozentig, im übrigen genau so wie bei allen vorhergehenden Versuchen an. Es schien auch bei dieser Gelegenheit angebracht, den Verlauf der Hydrolyse nochmals zu verfolgen; deshalb wurden auch hier nach 9 und 11 Stunden

[1]) v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten S. 581; diese Lösung enthält: 25 g Kaliumphosphat, 8 g krystallisiertes Magnesiumsulfat und 20 g Asparagin in 1 Liter Brunnenwasser.

[2]) Chem.-Ztg. 16, 1719 (1892).

[3]) A. a. O.

Proben zur Bestimmung des Reduktionsvermögens entnommen. Zugleich wurde nach 11 Stunden die Hauptmenge, die zur Isolierung der Xylose dienen sollte, neutralisiert. Die wie früher ausgeführten Bestimmungen des Reduktionsvermögens ergaben:

Entnahme I nach 9 Stunden 74,00 % Xylose (= wiedergef. Xylan).
„ II „ 11 „ 82,33 „ „ (= „ „ ).

Die niedrigeren Zahlen im Vergleich zu Hydrolyse III und IV sind offenbar ein neuer Beweis dafür, daß in konzentrierten Lösungen mehr Xylose zerstört wird.

Die zur Darstellung der Xylose dienende Lösung wurde im Vakuum bei 35—40° soweit wie möglich von Salzsäure befreit, dann mit Bleicarbonat neutralisiert, vom Bleichlorid abfiltriert; darauf wurde das in Lösung befindliche Bleichlorid durch Alkohol abgeschieden und die Lösung im Vakuum eingedampft. Hierbei traten insofern Schwierigkeiten auf, als die neutralisierte Lösung durch das etwas lösliche Chlorblei sauer reagierte. Beim Eindampfen der neutralisierten Lösung zur Sirupdicke beobachteten wir daher immer eine ziemlich starke Abscheidung von Verkohlungsprodukten; auch daraus kann man ersehen, daß Xylose zerstört worden war. Ein Vorteil der Methode liegt aber darin, daß auch während des Abdampfens der Säure kein Furfurol auftritt.

Aus dem Zuckersirup krystallisierte nach etwa 3 Wochen in sternförmigen, farblosen Prismen die Xylose aus. Die Krystalle wurden mit kaltem, 96 prozent. Alkohol gewaschen. Es ergab sich eine Ausbeute von 66,00 % der nach der Theorie zu erwartenden Ausbeute an Xylose. Nach dem Umkrystallisieren aus kochendem 96 prozent. Alkohol war die Ausbeute auf 54,7 % gesunken.

Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Xylose ergab sich zu 143° korr. Die Angaben für den Schmelzpunkt der Xylose schwanken; die neuesten Angaben lauten:

141—143° (Fischer und Ruff)[1],
146—148° (Hilger).[2]

Zur weiteren Identifizierung wurde das Osazon hergestellt. Die Reinigung des Produktes erfolgte, wie zuvor

[1]) Ber. 33, 2144 (1900). [2]) Ber. 35, 4444 (1902).

geschildert, durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisieren aus heißem Wasser und aus Aceton. Das Osazon krystallisierte in beiden Fällen in goldgelben Tafeln vom Schmp. 152,3° korr. Es war leicht löslich in Aceton und heißem Wasser. Die Ausbeute betrug 30,8% des theoretisch zu erwartenden Osazons.

Ferner wurde das für Xylose charakteristische Xylonsäure-Bromcadmiumdoppelsalz hergestellt.[1]) Hierzu wurde eine etwa 10prozent. Xyloselösung mit Cadmiumcarbonat gemischt, allmählich unter Kühlung mit Brom versetzt, nach 20 Stunden zum Sieden erhitzt, siedend filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde auf etwa 20 ccm eingedampft, mit Alkohol versetzt, worauf sich das Xylonsäure-Bromcadmiumdoppelsalz, wie unter dem Mikroskop festgestellt wurde, in Form der von Bertrand[2]) beschriebenen „bootförmigen" Krystalle ausschied. Seine Farbe war reinweiß.

Wegen der geringen Menge Xylose, welche die Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure geliefert hatte, und zur Vermeidung der erwähnten Schwierigkeiten, haben wir Xylose auch nach dem früher angewendeten Verfahren von Councler und nach dem von Salkowski dargestellt.

II. Nach der Vorschrift von Councler, wobei wir das Xylan mit 4prozent. Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzten, erhielten wir eine Ausbeute von 53,90% Xylose. Auch hier dauerte es 3 Wochen, bis die Krystallisation einsetzte.

Ferner beobachteten wir auch bei dieser Art der Xylosedarstellung beim Eindampfen der neutralisierten Xyloselösung Abscheidung von Huminsubstanzen. Während der Hydrolyse trat eine allerdings nur geringe Abspaltung von Furfurol ein.

Der Schmelzpunkt des umkrystallisierten Zuckers betrug 143° korr. (Fischer und Ruff: 141—143°). Das Xylosazon krystallisierte in goldgelben Tafeln, war löslich in heißem Wasser und Aceton und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Aceton den Schmp. 153°.

Das Xylonsäure-Bromcadmiumdoppelsalz wies unter

---

[1]) Ber. 35, 1460 (1902).

[2]) Bull. soc. chim. [3] 5, 556 (1909); 7, 501 (1911).

dem Mikroskop die oben beschriebene, für Xylose typische Form auf.

Councler erhielt unter denselben Bedingungen aus „Holzgummi“ 54,60 %, d. h. bezogen auf das im Rohprodukt enthaltene Xylan.

III. Nach der Vorschrift von Salkowski (Erhitzen des Xylans mit 5 prozent. Schwefelsäure während mehrerer Stunden am Rückflußkühler) krystallisierte die Xylose schon nach vier Tagen aus. Obwohl wir bei dieser Darstellungsweise eine stärkere Furfurolabspaltung während der Hydrolyse als bei den anderen Methoden feststellen konnten, scheint dieses Verfahren sich doch zur Isolierung der Xylose besser zu eignen, da die Abscheidung des Zuckers aus ihrer Lösung hier leichter vonstatten geht, und die Krystallisation sich schneller vollzieht. Die Ausbeute betrug nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 60,10 % (Salkowski gibt keine Ausbeute an).

Der Schmelzpunkt war nach dem Umkrystallisieren 143°.

Die Polarisation ergab für diese Xylose in 10 prozent. wäßriger Lösung:

$\alpha_D = 34{,}7°$ vor dem Umkrystallisieren aus Alkohol,
$\alpha_D = 17{,}7°$ nach „ „ „ „
$\alpha_D = 18{,}59°$ nach Tollens und Wheeler.

Es zeigt sich also, daß die erste Krystallisation noch stark durch optisch aktive (aber nicht reduzierende) Substanzen verunreinigt war.

Das Xylonsäure-Bromcadmiumdoppelsalz zeigte die Form, die für dieses Salz typisch ist. Das Osazon, das in goldgelben Tafeln krystallisierte, hatte nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 152,5°. Die Ausbeute an Xylosazon betrug 30,4 %.

Diese Untersuchungen zur Identifizierung des gebildeten Zuckers zeigen, daß das Hauptprodukt der Hydrolyse Xylose ist, und daß Hexosen und andere Zuckerarten in bestimmbarer Menge in der verzuckerten Lösung nicht enthalten sind. Ob das Produkt vollständig frei von Arabinose ist, ließ sich auf Grund der vorgenommenen Untersuchung nicht entscheiden, da das Osazon der Arabinose in seinen Eigenschaften dem der Xylose sehr ähnlich ist; es besitzt einen Schmelzpunkt von 160°. Die Schmelzpunktsbestimmung kann also über diese

Frage keinen Aufschluß geben. Nach den Untersuchungen von Salkowski enthält das Strohxylan aber nur sehr geringe Mengen Araban.

### Verfolgung der Hydrolyse durch Bestimmung des Reduktionsvermögens und der Furfurolwerte nebeneinander.

War von den in Frage kommenden Zuckerarten wirklich nur Xylose entstanden, so mußten endlich zu einem gewissen Zeitpunkt der Hydrolyse die durch Reduktion bestimmten Xylosewerte mit den durch Furfurolabspaltung ermittelten übereinstimmen.

Der Verlauf dieser Hydrolyse, die in bezug auf Xylan etwa 1 prozentig angesetzt worden war, wurde nun derart verfolgt, daß zu gleicher Zeit je zwei Proben für die Bestimmung des Reduktionsvermögens und die Bestimmung der Furfurolabspaltung entnommen wurden. Alle Proben wurden mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Tierkohle geschüttelt. Nach der Bertrandschen Methode (a. a. O.) wurde das Reduktionsvermögen, nach der Tollensschen Methode das abgespaltene Furfurol bestimmt. (Die zur Furfuroldestillation bestimmten Proben wurden neutralisiert, um genau den für die Hydrolyse vorgeschriebenen Salzsäuregehalt einhalten, und um auch die gegebenenfalls gebildeten Huminsubstanzen abscheiden zu können.)

Wir erhielten folgende Ergebnisse:

| Entnahme | Xylose durch Reduktion bestimmt[1]) | Xylan + Xylose durch Furfurolabspaltung, berechnet als Xylan |
|---|---|---|
| 1 nach 9 Stunden | 81,8 % | 93,6 % |
| 2 „ 10 „ | 84,0 „ | 93,0 „ |
| 3 „ 12 „ | 91,0 „ | 91,8 „ |
| 4 „ 17 „ | 78,0 „ | 77,9 „ |

Aus der recht guten Übereinstimmung des Reduktionswertes mit dem Furfurolwert nach 12 stündiger Hydrolyse geht

[1]) Entsprechend „wiedergefundenem Xylan“.

hervor, daß nur Xylose und keine Hexosen, welche bekanntlich kein Furfurol abspalten, gebildet worden sind, denn sonst hätte der Reduktionswert den Furfurolwert übertreffen müssen.

Der Vergleich der Reduktionswerte mit den Furfurolwerten veranschaulicht den Verlauf der Hydrolyse in bester Weise: Zu Anfang der Hydrolyse übertrifft naturgemäß der Furfurolwert den Reduktionswert, denn es ist noch nicht alles Xylan in Xylose übergegangen. Je mehr sich aber von dem Xylan in Xylose verwandelt, desto mehr nähern sich die beiden Werte einander und stimmen schließlich überein. Aus dieser Übereinstimmung und dem nachfolgenden gleichmäßigen Fallen beider Werte ersieht man, daß der Höchstwert der Verzuckerung erreicht ist, und daß dieser lediglich Xylose anzeigt.

Dieser Höchstwert von 91—92% Xylose dürfte nun, wie oben bereits dargelegt, in Wirklichkeit um einige Prozente höher sein, denn durch die starke Salzsäure wird, offenbar schon von Beginn der Hydrolyse an, etwas Xylose zerstört. Dies ersieht man aus den Furfurolwerten: Schon nach 9 stündiger Hydrolyse beträgt der als Xylan berechnete Gehalt der Lösung nur 93,60 gegen 96% des Rohproduktes; bei der weiteren Hydrolyse fallen die Werte stetig weiter. Im anderen Falle hätten diese Werte, da ja immer nur gleich viel Furfurol gebildet werden kann, während der ganzen Dauer der Hydrolyse gleich bleiben müssen. Man darf also annehmen, daß 96,00—91,50 = 4,50% Xylose durch die Einwirkung der konzentrierten Salzsäure zerstört worden sind. Mithin kann das Ergebnis der Hydrolyse als befriedigend angesehen werden.

Die Natur des an 100 fehlenden Restes von 4% verunreinigenden Nichtxylanstoffen im Rohxylan bleibt allerdings noch aufzuklären. Vorläufig steht nur so viel fest, daß diese Stoffe bei der Hydrolyse keine Zucker geben, und daß sie kein Furfurol abspalten.

Wir sind mit der Fortsetzung der Versuche beschäftigt. Inzwischen haben wir die gesamte Bearbeitung des Pentosanproblems in Angriff genommen. Zunächst werden wir über die Acetolyse des Xylans, sowie über die Ätherbildung und die Hydrolyse der Methyläther zu Methylxylose in Kürze berichten.

## Experimentelles.

### I. Die Darstellung von Xylan.

#### A. Verfahren von Salkowski (aus Stroh).

100 g gehäckseltes und von Ähren befreites Weizenstroh wurden $1^1/_2$ Stunden mit 2 Liter 6 prozent. Natronlauge in einem Rundkolben am Rückflußkühler (über dem Baboblech) zum gelinden Sieden erhitzt. Darauf wurde die Lauge von dem Strohrückstand durch Filtration über dem Büchnertrichter (mit Leinwandfilter) filtriert. Der Rückstand wurde zum zweiten Male mit frischer Lauge (2 Litern) in derselben Weise extrahiert. Nun wurde der Rückstand ausgepreßt und reichlich mit Wasser ausgewaschen. Die Filtrate und das Waschwasser wurden vereinigt; die gesamte Lösung blieb 12 Stunden stehen und wurde nun in einer geräumigen Porzellanschale mit so viel Fehlingscher Lösung versetzt, bis in einer Probe des hierdurch abgeschiedenen Niederschlages von Kupferxylan keine Fällung mehr entstand. Hierzu war 1 Liter Fehlingsche Lösung erforderlich. Die blaue und gallertartige Masse wurde darauf schwach erwärmt, wodurch sie etwas zusammengeht, nun über dem Büchnertrichter [mit Drahtsiebeinlage[1])] filtriert und mit ganz wenig Wasser nachgewaschen. Darauf wurde der Niederschlag in eine Porzellanschale gebracht, darin mit 16 prozent. Salzsäure so lange verrieben, bis sich ein deutlicher Farbenumschlag von Grünblau in Schmutziggelb zeigte, und keine blaugefärbten Teilchen mehr sichtbar waren, sodann mit dem zwei- bis dreifachen Volumen 96 prozent. Alkohols vermischt, auf dem Büchnertrichter abgesaugt, zuerst mit 50 prozent. Alkohol (Entfernung von Salzsäure und Kochsalz), dann mit 70 prozent. und schließlich wieder mit 90 prozent. Alkohol ausgewaschen. Das so erhaltene Produkt blieb dann zunächst unter absolutem Alkohol, dann unter Äther einige Tage stehen und wurde dann auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme unter Verreiben getrocknet.

In einigen Fällen haben wir auch vor dem Auswaschen mit 50 prozent. Alkohol die Hauptmenge der Salzsäure durch

[1]) Das Drahtsieb an Stelle eines Papier- oder Leinenfilters erleichtert das Filtrieren bedeutend.

Sodalösung neutralisiert und dann wie oben weiter gearbeitet. Außerdem empfiehlt es sich, das Strohhäcksel vor dem Erhitzen mit der 6 prozent. Natronlauge 12 Stunden in der Kälte stehen zu lassen.

Die Ausbeute betrug 21,48 g (absolut trocken) = 18,90 % (bezogen auf absolut trockenes Stroh).

Von den im Stroh enthaltenen Xylan (25,51 %) gewannen wir somit 37,04 %. Nur ein Teil des Xylans blieb im ausgelaugten Stroh zurück, nämlich 5,45 %; der Rest ist offenbar in der Lauge zurückgeblieben oder zerstört worden.

Später haben wir jedoch bessere Ausbeuten erzielt. An Strohrückstand, der den Charakter von ungebleichtem Zellstoff angenommen hatte und sich leicht zu weissem Zellstoff bleichen ließ, verblieben 40 % lufttrockener = 66,55 % absolut trockener Stoff.

Das Xylan hatte 2,52 % Asche. Der Xylangehalt, nach der Methode von Tollens und Kroeber durch Destillation und Wägung des abgespaltenen Furfurols als Phloroglucin bestimmt, betrug im Mittel 75,78 %.

0,2784 g und 0,2845 g absolut trockene Substanz gaben 0,2562 g und 0,2398 g Phloroglucid = 75,36 % und 76,21 % Xylan.

Die Ergebnisse der übrigen Darstellungen sind zusammen mit der ersten in der Tabelle enthalten.

| Nr. | Xylangehalt des Strohes % | Ausbeute an Xylan bez. auf Stroh % | Ausbeute an Xylan bez. auf Xylan im Stroh % | Xylangehalt des Rohxylans % | Asche im Rohxylan % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 25,51 | 18,90 | 37,04 | 75,78 | 2,52 |
| 2 | 21,08 | 19,50 | 46,24 | 74,02 | 3,93 |
| 3 | 25,51 | 17,59 | 62,56 | 79,73 | 2,20 |
| 4 | 25,51 | 21,08 | 82,47 | 70,72 | 3,50 |

## Verringerung der Asche durch Dialyse.

Der Dialysator bestand aus einer mit Pergamentpapier bespannten, oben offenen Glasglocke, die in ein Gefäß mit Wasser tauchte. Das Wasser wurde täglich ein- bis zweimal erneuert, die Dialyse dauerte 8—14 Tage, in einem Falle 20 Tage, d. h. so lange, bis das äußere Wasser keine Chlor-

reaktion mehr zeigte. Nach Beendigung der Dialyse wurde das dialysierte Produkt auf einen Büchnertrichter gebracht, abgesaugt und endlich auf dem Wasserbade getrocknet.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

| Nr. | Ausbeute an Rohprodukt nach der Dialyse % | Asche nach der Dialyse % | Xylangehalt des dialysierten Produktes % | Rückgang der Asche in % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 85,38 | 0,83 | 77,26 | 67,00 |
| 2 | 82,30 | 1,44 | 83,98 | 63,37 |
| 3 | 74,32 | 0,68 | 81,85 | 64,56 |
| 4 | 87,53 | 1,09 | 75,78 | 70,00 |

**B. Verfahren von Salkowski (aus Strohzellstoff).**

100 g gebleichter Zellstoff mit einem Gehalt von 25,15% Xylan wurden in kleine Stücke gerissen und dann mit $2^1/_2$ Liter 6 prozent. Natronlauge im Rundkolben (am Rückflußkühler, über dem Baboblech) 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom Rückstand abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Die Lauge wurde mit dem Waschwasser zusammen in einer großen Porzellanschale auf 50° erwärmt und daraus mit 1 Liter Fehlingscher Lösung das Xylan, diesmal als rein blaues Kupferxylan (im Gegensatz zum schmutzig grünblauen) gefällt. Der voluminöse Niederschlag wurde auf dem Büchnertrichter (mit Drahtnetz) abfiltriert und mit 500 ccm 50 prozent. Alkohol gewaschen. Darauf erfolgte in einer Porzellanschale das Digerieren des Niederschlages mit 16 prozent. Salzsäure bis zur Änderung der blauen Farbe; diese schlug hier in Weiß um. 500 ccm Salzsäure waren erforderlich.

Das von Kupfer befreite Xylan wurde nunmehr mit $1^1/_2$ Liter 96 prozent. Alkohol niedergeschlagen, über den Büchnertrichter (mit Papierfilter) abgesaugt und die Salzsäure zunächst mit 50 prozent., später mit stärkerem Alkohol ausgewaschen. Das Produkt, über Nacht unter Äther gestellt, wurde am nächsten Morgen vom Äther abfiltriert und vorsichtig auf dem Wasserbade unter häufigem Wenden getrocknet.

Die Ausbeute betrug 15,00 g = 12,68 g absolut trockenes Produkt = 13,95%, auf absoluten trockenen Zellstoff bezogen.

Dieses Produkt hinterließ nur 0,67% Asche. Der Xylangehalt betrug im Mittel: 86,66%.

0,1832 g und 0,2075 g absolut trockenes Xylan gaben 0,1913 g und 0,2204 g absolut trockenes Phloroglucid = 86,08% und 87,24% Xylan.

### C. Modifikation der Salkowskischen Methode (Strohzellstoff).

300 g gebleichter Strohzellstoff (= 100 g absolut trockenem und aschefreiem Stoff) wurden von Hand fein zerpflückt, mit 150 g NaOH, gelöst in 2300 ccm Wasser, im Rundkolben am Rückflußkühler (über dem Baboblech) erhitzt und $^3/_4$ Stunde im Sieden erhalten. Dann wurde, ohne irgend ein Filter zu verwenden, über dem Büchnertrichter unter ganz schwachem Saugen filtriert. Das zuerst durchgelaufene Filtrat wurde nochmals durch den nun das Filter bildenden Stoffrückstand filtriert. Wir erhielten ein klares, dunkelbraunes Filtrat. Zu dem etwa 50 g warmen Filtrat wurde nun unter Umrühren ein Liter Fehlingsche Lösung hinzugefügt. Die schön blau gefärbte, voluminöse Fällung wurde auf einem Drahtnetz (Papiermaschinensieb) abfiltriert und fest abgepreßt, dann zweimal mit je 230—300 ccm 80 prozent. Alkohol in einer Porzellanschale durchgeknetet und nach jedesmaligem Behandeln durch dasselbe Drahtsieb filtriert. Endlich wurde mit 1 Liter 96 prozent. Alkohol durchgeknetet, bis keine zusammenhängenden Knollen mehr zu sehen waren. Unter Rühren wurde nun in die blaugefärbte Aufschlämmung Chlorwasserstoff eingeleitet, bis die Farbe des Niederschlages über Grün und Gelb in Reinweiß überging. Hierzu waren 3—4 Stunden erforderlich. Der Niederschlag wurde nun abfiltriert, dann durch mehrmaliges Dekantieren mit 30 prozent. Alkohol gewaschen, darauf mit Äther durchgeschüttelt und 15—20 Stunden stehen gelassen. Nach Abgießen des Äthers und Trocknen bei etwa 60—70° auf dem Wasserbade ergab sich ein reinweißes, lockeres, geruchloses Produkt, das gegen Fehlingsche Lösung kein Reduktionsvermögen zeigte und in Natronlauge vollständig löslich war. Die Ausbeute betrug 35,28 g Xylan = 19,15 g absolut trockenes Produkt = 18,90%, bezogen auf absolut trockenen Zellstoff.

Die Ausbeuten der folgenden Darstellung waren:

37,06 g = 22,56 g absolut trockenes Xylan = 21,50 %
37,70 g = 21,20 g „ „ „ = 21,00 „
38,70 g = 23,76 g „ „ „ = 21,80 „ .

Das aus den vier Darstellungen gesammelte Xylan wurde nochmals mit 50prozent. Alkohol gewaschen, mit Äther behandelt und getrocknet. Die Gesamtausbeute betrug 118 g. Die Trockengehaltsbestimmung ergab nach dem Trocknen bei 104° bis zur Gewichtskonstanz 70,7 % und 70,9 %, im Mittel 70,8 %. Die Bestimmung des Aschengehaltes ergab 0,35 % und 0,34 %, im Mittel 0,35 %. Im ganzen angewandt: 422 g absolut trockener Strohzellstoff. Erhalten:

83,54 g absolut trockenes Xylan
= rund 20 %, bezogen auf den angewandten Strohzellstoff,
= 69,7 %, bezogen auf das im Strohzellstoff ermittelte Xylan (= 28,4 %).

Die Xylanbestimmung nach Tollens und Kroeber ergab (für das nicht in Natronlauge gelöste Produkt): im Mittel 93,32 % Xylan (bezogen auf absolut trockene und aschefreie Substanz).

0,2635 g und 0,1082 g gaben 0,3028 g und 0,1199 g Phloroglucid = 93,85 % und 92,80 % Xylan.

Da das Produkt einige gröbere Teilchen erkennen ließ, so wurde es ausgesiebt. Das ausgesiebte Produkt ergab 91,80 % Xylan:

0,0796 g und 0,1492 g gaben 0,0846 g und 0,1660 g Phloroglucid = 91,30 % und 92,30 % Xylan.

Der pulverisierte Rückstand der Aussiebung ergab 92,15 %:

0,1740 g und 0,1597 g gaben 0,1936 g und 0,1774 g Phloroglucid = 92,40 % und 91,90 % Xylan.

Nimmt man das Mittel aus allen drei Werten, so erhält man 92,42 % Xylan.

Die Xylanbestimmung wurde wiederholt; hierbei wurde aber die zu analysierende Substanz in 4 prozent. kalter Natronlauge gelöst.

In 2 prozent. kalter Natronlauge löste sich das Xylan nur äußerst schwer, in 4 prozent. dagegen vollständig. Die klare Lösung wurde durch einen bei 98° getrockneten Goochtiegel filtriert und gewaschen. Das Waschwasser wurde zum Filtrat

gegeben und dann auf 250 ccm aufgefüllt. Der Goochtiegel, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen, ergab keinen Rückstand aus dem Xylan.

Von der Lösung, die in 250 ccm 0,5207 g Xylan enthielt, wurden für eine Bestimmung je 50 ccm entnommen = 0,10414 g Xylan = 0,0772 g absolut trockene und aschefreie Substanz.

Diese 50 ccm wurden mit etwa 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19), dann mit weiteren 27 ccm derselben Salzsäure versetzt und mit 12 prozent. Salzsäure auf 100 ccm aufgefüllt. Das Xylan fiel beim Ansäuern als sehr feiner kolloidaler Niederschlag aus, der sich auch nach zweitägigem Stehen noch nicht so weit abgesetzt hatte, daß die überstehende Flüssigkeit klar war.

Angewandt:

1. 0,0772 g 2. 0,0772 g absolut trockene und aschefreie Substanz.

Erhalten:

| | | |
|---|---|---|
| 0,0873 g | 0,0869 g | Phloroglucid |
| = 0,0745 g | 0,0742 g | Xylan |
| = 96,4 % | 96,0 % | „ . |

Angewandt:

3. 0,1207 g 4. 0,1207 g absolut trockene Substanz
= 0,1203 g 0,1203 g absolut trockene und aschefreie Substanz.

Erhalten:

| | | |
|---|---|---|
| 0,1383 g | 0,1388 g | Phloroglucid |
| = 0,1156 g | 0,1160 g | Xylan |
| = 96,1 % | 96,4 % | „ . |

Angewandt:

5. 0,1276 g 6. 0,2157 g absolut trockene Substanz
= 0,0947 g 0,1600 g absolut trockene und aschefreie Substanz.

Erhalten:

| | | |
|---|---|---|
| 0,1074 g | 0,1836 g | Phloroglucid |
| = 0,0907 g | 0,1518 g | Xylan |
| = 95,8 % | 94,9 % | „ . |

## II. Hydrolyse des Xylans durch hochkonzentrierte Salzsäure.

Der Fortschritt der Hydrolyse wurde durch Bestimmung des Reduktionsvermögens gegen Fehlingsche Lösung nach Bertrand festgestellt.

### Kontrollversuche mit reiner Glucose.[1])

1,0272 g absolut trockene, chemisch reine Glucose wurden auf 500 ccm Wasser gelöst; 20 ccm davon dienten für die Bestimmung = 0,041 088 g Glucose. Diese 20 ccm wurden mit 20 ccm heißer Kupfersulfatlösung und 20 ccm heißer Seignettesalzlösung versetzt, genau 3 Minuten bei gelindem Sieden gehalten, das ausgefallene Kupferoxydul dann durch ein Asbestfilter unter Waschen mit warmem Wasser dekantiert und in schwefelsaurer Ferrisulfatlösung gelöst. In dieser Lösung wurde das Kupfer mit Kaliumpermanganatlösung titriert.

Das Asbestfilter war zuunterst mit grobem Asbest beschickt, darauf war eine feinere Schicht aufgesaugt und zuoberst eine dünne Schicht feinster Asbestteilchen auffiltriert worden. Dieses Filter hielt das Kupferoxydul leicht zurück und ermöglichte doch ein rasches Filtrieren.

Verbrauch an Permanganat 12,44 ccm = 79,16 mg Kupfer = 40,92 mg Glucose nach der von Bertrand gegebenen Tabelle berechnet.

Angewandt: 0,041 088 g.
Gefunden: 0,040 92 g = 99,6 % der angewendeten Glucose.

### I. und II. Hydrolyse des Xylans.

Die abgewogene Menge des Xylans = 1,0473 g bzw. 1,0470 g wurde bei 0° mit 90 ccm konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1,21 versetzt und 15 Minuten unter öfterem Umschütteln bei 0° gehalten, dann auf 15° erwärmt, auf 100 ccm aufgefüllt, und der Meßkolben dicht verschlossen. In gewissen Zeitabständen wurden dann Proben entnommen, in denen das Reduktionsvermögen bestimmt wurde. Diese Proben wurden mit Soda (fest) neutralisiert, die gelblich gefärbte Lösung von abgeschiedenen Huminsubstanzen durch Filtrieren befreit, kalt mit Tierkohle ausgeschüttelt und nach erneutem Filtrieren und Auswaschen auf etwa 20 ccm gebracht; dann wurden heiß 20 ccm Kupfersulfatlösung und 20 ccm Seignettesalzlösung zugegeben, das Ganze genau 3 Minuten bei gelindem Sieden erhalten und wie oben verfahren.

---

[1]) Xylose stand zunächst nicht zur Verfügung.

Das zur Hydrolyse angesetzte Xylan löste sich $^1/_2$ Stunde nach dem Ansetzen vollständig klar auf. Die Färbung der Flüssigkeit war hellgelb und nahm im Verlauf der ersten 5—6 Stunden eine etwas dunklere gelbe Färbung an. Bei der ersten Probeentnahme, die nach 17 Stunden erfolgte, war die Lösung undurchsichtig und tief dunkelbraun gefärbt. Aus dieser Lösung wurden für einen Versuch je 5 ccm $= \frac{1{,}0473\text{ g}}{20}$ bzw. $\frac{1{,}0470\text{ g}}{20}$ Xylan = je 0,039 g absolut trockenes und aschefreies Xylan zur Bestimmung verwendet. Bei vollständiger Hydrolyse des Xylans müßten daher (reines Xylan vorausgesetzt) 0,0443 g Xylose entstehen. Angewandt: 44,3 mg Xylose.

| | Hydrolyse I | Hydrolyse II |
|---|---|---|
| Nach 17 Stunden: | 10,98 ccm | 10,80 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung |
| | 69,79 mg | 68,35 mg Cu |
| | 35,9 mg | 35,2 mg Xylose |
| | 81,02 % | 79,42 % „ |
| Nach 19 Stunden: | 10,59 ccm | 10,44 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung |
| | 67,33 mg | 66,36 mg Cu |
| | 34,6 mg | 34,1 mg Xylose |
| | 78,05 % | 76,92 % „ . |

## III. Hydrolyse des Xylans.

2,9987 g Xylan = 2,2296 g absolut trockene und aschefreie Substanz wurden bei 0° mit etwa 230 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,21) versetzt. 15 Minuten wurde unter öfterem Umschütteln bei 0° gehalten, dann auf 15° erwärmt, auf 250 ccm aufgefüllt und der Meßkolben dicht verschlossen. Nach 9 Stunden wurde die erste Probe entnommen. Die Lösung war grünlichbraun gefärbt, aber noch vollständig durchsichtig; ebenso war dies bei der zweiten Entnahme, nach $11^1/_2$ Stunden, der Fall, während die weiteren Proben bereits dunkelbraun und undurchsichtig waren. Für jede Bestimmung wurden 5 ccm der ursprünglichen Lösung = 0,0446 g Xylan = 0,03068 g Xylose entnommen. Angewandt: 30,68 mg Xylose.

Nach 9 Stunden: 12,50 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 79,63 mg Cu
= 41,30 mg Xylose
= 81,50 % „ .

Nach $11^1/_2$ Stunden: 13,65 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 86,75 mg Cu
= 45,20 mg Xylose
= 89,10 % „ .

Nach 14 Stunden: 12,95 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 82,31 mg Cu
= 42,80 mg Xylose
= 84,50 % „ .

Nach 17 Stunden: 11,92 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 57,76 mg Cu
= 39,20 mg Xylose
= 77,4 % „ .

Nach 17 Stunden ohne Behandlung mit Tierkohle: 12,01 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 76,32 mg Cu
= 39,50 mg Xylose
= 78,00 % „ .

## IV. Hydrolyse des Xylans.

Angewandt: 3,0004 g Xylan = 2,535 g Xylose; mit 250 ccm Salzsäure, wie bei III beschrieben, behandelt. Die Lösung zeigte dasselbe Aussehen wie vorher. Für jede Bestimmung wurden 5 ccm der ursprünglichen Lösung entnommen. Angewandt: 50,70 mg Xylose.

Nach $9^1/_4$ Stunden: 12,99 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 82,59 mg Cu
= 42,90 mg Xylose
= 85 % „ .

Nach $11^3/_4$ Stunden: 13,96 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 88,74 mg Cu
= 46,30 mg Xylose
= 91,20 % „ .

Nach $13^3/_4$ Stunden: 13,22 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 84,01 mg Cu
= 43,70 mg Xylose
= 86,20 % „ .

Nach $16^1/_2$ Stunden: 11,92 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 75,76 mg Cu
= 39,20 mg Xylose
= 77,40 % „ .

Nach $16^1/_2$ Stunden ohne Behandlung mit Tierkohle: 11,96 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 76,04 mg Cu
= 39,30 mg Xylose
= 77,50 % „ .

## V. Hydrolyse des Xylans.

16,8710 g Xylan (= 12,484 g absolut trockene und aschefreie Substanz, entsprechend 14,186 g Xylose) wurden wie vorher mit 250 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,21) behandelt, so daß diesmal die Lösung in bezug auf Xylose 5 prozentig war. Bei der

ersten Entnahme, die nach $8^1/_2$ Stunden erfolgte, war die Lösung bereits tief dunkelbraun gefärbt. Auch ergaben die neutralisierten Proben beim Filtrieren eine stärkere Schwärzung des Filters als vorher.

Entnahme I nach $8^1/_2$ Stunden: 50 ccm wurden zur möglichst weitgehenden Entfernung der Salzsäure im Vakuum eingedampft, darauf mit Soda neutralisiert und dann auf 250 ccm aufgefüllt; davon dienten je 10 ccm, entsprechend 0,1135 g Xylose, für eine Bestimmung. Angewandt: 113,5 mg Xylose.

Nach $8^1/_2$ Stunden: 26,57 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 168,88 mg Cu
= 92,60 mg Xylose
= 81,30 % „ .

Entnahme II nach 10 Stunden: Je 5 ccm, entsprechend 0,0567 g Xylose. Angewandt: 56,70 mg Xylose.

Nach 10 Stunden: 13,95 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 88,68 mg Cu
= 46,26 mg Xylose
= 82,00 % „ .

Entnahme III nach $12^1/_2$ Stunden: 10 ccm wie bei II. Angewandt: 113,5 mg Xylose.

Nach $12^1/_2$ Stunden: 28,36 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 180,27 mg Cu
= 99,86 mg Xylose
= 87,90 % „ .

Entnahme IV nach $14^1/_2$ Stunden: 5 ccm wie bei II. Angewandt: 56,70 mg Xylose.

Nach $14^1/_2$ Stunden: 13,33 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 84,75 mg Cu
= 44,35 mg Xylose
= 78,20 % „ .

### Identifizierung des Zuckers durch Polarisation.

Hierzu dienten 60 ccm der zur V. Hydrolyse angesetzten Lösung, entnommen nach $12^1/_2$ Stunden. Diese wurden mit Bleicarbonat neutralisiert, dann filtriert; der Rückstand mit heißem Wasser gewaschen, im Vakuum auf etwa 10 ccm eingedampft, vom abgeschiedenen Chlorblei abfiltriert; der Chlorbleirückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen und Filtrat und Waschwasser auf 25 ccm aufgefüllt. Nach der Reduktionswertbestimmung (87,90 % Xylose) sind darin 2,4962 g Xylose

enthalten. Die Lösung ist also in bezug auf Xylose 9,985 prozentig. Die Polarisation wurde bei Natriumlicht in einem Halbschattenapparat im 100 mm-Rohr ausgeführt. Bestimmt wurden zwei Lösungen a und b, beide nach $12^1/_2$ stündiger Hydrolyse. Von beiden Lösungen wurden zwei Ablenkungswinkel als Mittel mehrerer Ablesungen bestimmt.

| | | |
|---|---|---|
| Lösung a: | $\alpha_1 = 7{,}93^\circ$ | $\alpha_2 = 7{,}91^\circ$ |
| | $7{,}92^\circ$ | $7{,}91^\circ$ |
| | $7{,}92^\circ$ | $7{,}92^\circ$ |
| Im Mittel: | $7{,}924^\circ$ | $7{,}912^\circ$ |

Die spezifische Drehung dieser Lösung beträgt nach der Formel $\alpha_D = \frac{100 \cdot a}{1 \cdot c}$, wobei 1 die Länge der Röhre in dcm und $c$ die Konzentration der Lösung, im vorliegenden Falle = 9,985, bedeutet. $\alpha_D = 79{,}24$ bzw. 79,12.

| | | |
|---|---|---|
| Lösung b: | $\alpha_3 = 7{,}90^\circ$ | $\alpha_4 = 7{,}91^\circ$ |
| | $7{,}86^\circ$ | $7{,}92^\circ$ |
| | $7{,}91^\circ$ | $7{,}92^\circ$ |
| | $7{,}91^\circ$ | $7{,}92^\circ$ |
| Im Mittel: | $7{,}89^\circ$ | $7{,}92^\circ$ |

$\alpha_D = 78{,}99$ bzw. 79,11.

Die spezifische Drehung für Xylan geben Wheeler und Tollens zu 18,59 (für $c = 10$) an.

### Darstellung von Xylose aus Xylan mittels hochkonzentrierter Salzsäure.

11,1740 g Xylan = 8,269 g absolut trocken und aschefrei, entsprechend 9,3964 g Xylose, wurden wie früher mit Salzsäure (spez. Gew. 1,21) zu 250 ccm angesetzt.

Um auch hier den Verlauf der Hydrolyse zu verfolgen, wurden nach 9 und 11 stündiger Hydrolysierdauer Proben entnommen und auf ihr Reduktionsvermögen untersucht. Zugleich wurde nach 11 Stunden die Hauptmenge auf Xylose verarbeitet.

Entnahme I. 25 ccm aus der Lösung auf 100 ccm aufgefüllt; davon 5 ccm (entsprechend 0,046 98 g Xylose). Angewandt: 46,98 mg Xylose.

Nach 5 Stunden: 10,59 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 67,35 mg Cu
= 34,65 mg Xylose
= 74 % „ .

Entnahme II. 25 ccm auf 100 ccm aufgefüllt; davon 5 ccm. Angewandt: 46,98 mg Xylose.

Nach 14 Stunden: 11,76 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 74,76 mg Cu
= 38,6 mg Xylose
= 82,3 % „ .

Zur Isolierung der Xylose wurden nach 11 Stunden 200 ccm, entsprechend 7,5171 g Xylose, entnommen, mit Bleicarbonat neutralisiert, vom Bleichlorid abfiltriert, im Vakuum auf etwa 70 ccm eingedampft, mit dem gleichen Volumen Alkohol von 96 % versetzt und filtriert. Die gesammelten Chlorbleiniederschläge wurden mit 96 prozent. Alkohol ausgekocht und das Filtrat zur Xyloselösung gegeben. Nun wurde nochmals im Vakuum auf 70 ccm eingedampft, dann in eine Porzellanschale gespült und auf dem (nichtsiedenden) Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft. Hierbei bildeten sich stets schwarzbraune Abscheidungen. Aus dem gewonnenen Sirup schieden sich nach etwa 3 Wochen Krystalle ab, die, gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, als Xylose identifiziert wurden. Die Ausbeute an Xylose ergab vor dem Umkrystallisieren 4,96 g = 66,00 % der theoretisch zu erwartenden Menge. Nach dem Umkrystallisieren wurden erhalten 4,1118 g Xylose = 54,70 %. Schmp. 143° korr.

### Xylonsäure-Bromcadmiumdoppelsalz.

1,3078 g Xylose wurden in 20 ccm Wasser gelöst mit 2,5 g Cadmiumcarbonat (von Merck) und weiter, unter guter Kühlung, allmählich mit 2 g Brom versetzt. Nach 20 stündigem Stehen wurde die Lösung auf etwa 7 ccm eingedampft, heiß filtriert und das Filtrat mit 7 ccm 96 prozent. Alkohol versetzt. Das Xylonsäure-Bromcadmiumdoppelsalz fiel in Form weißer Krystalle aus, die, unter dem Mikroskop betrachtet, die von Bertrand beschriebene, für dieses Salz typische Bootform zeigten.

### Darstellung von Xylose aus Xylan nach Councler mit verdünnter Salzsäure.

10,8108 g Xylan = 8,0 g absolut trockene und aschefreie Substanz wurden nach Counclers Vorschrift mit 400 ccm

Wasser und 40 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, mit Bleicarbonat neutralisiert, und das Chlorblei, wie vorher beschrieben, abgeschieden. Dann wurde auf 500 ccm aufgefüllt. Hiervon wurden 10 ccm entnommen, mit Tierkohle geschüttelt und auf 100 ccm aufgefüllt. Davon dienten je 25 ccm (entsprechend 0,040 g Xylan = 0,045 45 g Xylose) für eine nebenher vorgenommene Reduktionswertbestimmung. Angewandt: 45,45 mg Xylose.

Nach 2 Stunden: 10,64 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 67,66 mg Cu
= 34,8 mg Xylose
= 76,5 % „ .

Aus dem Rest der Lösung (= 7,84 g Xylan, entsprechend 8,91 g Xylose) wurde nun die Xylose, wie bei der Gewinnung aus konzentriert salzsaurer Lösung, isoliert. Auch hier trat beim Eindampfen der Lösung Schwarzfärbung auf. Aus dem Sirup krystallisierte die Xylose nach etwa 3 Wochen aus. Die Krystallmasse wurde auf dem Tonteller abgepreßt, mit kaltem 90 prozent. Alkohol gewaschen und aus heißem, 95 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 143° korr. Die Ausbeute betrug nach 4 stündigem Trocknen bei 98°: 4,8025 g = 53,9 % der theoretisch zu erwartenden Xylosemenge.

### Darstellung von Xylose aus Xylan mit verdünnter Schwefelsäure nach Salkowski.

10,8241 g Xylan (= 8,80 g absolut trocken und aschefrei, entsprechend 10,0 g Xylose) wurden mit 400 ccm 5 prozentiger Schwefelsäure 70 Minuten am Rückflußkühler über dem Baboblech im gelinden Sieden erhalten, nach dem Erkalten mit Bariumcarbonat neutralisiert, vom abgeschiedenen Bariumsulfat abfiltriert und auf dem (nichtsiedenden) Wasserbad eingedampft, wobei von Zeit zu Zeit das sich ausscheidende Bariumsulfat abfiltriert wurde. Der Sirup wurde zur Krystallisation gestellt. Diese erfolgte hier bereits nach 4 Tagen; während der Verzuckerung trat deutlich wahrnehmbare Furfurolabspaltung auf, während des Eindampfens aber war keine Abscheidung von Huminsubstanzen zu beobachten. Die Ausbeute an aus Alkohol umkrystallisierten Xylose ergab sich nach 4 stündigem Trocknen bei 98° zu 6,01 g gegenüber 10 g der theoretisch zu erwartenden Xylosemenge = 60,10 %. Schmp. 142,5° korr.

### Identifizierung der Xylose durch Polarisation.

Vor dem Umkrystallisieren waren 1,6 g aus der noch gelben Krystallmasse in 14,4 g Wasser gelöst worden. Diese genau 10 prozent. Lösung ergab im polarisierten Natriumlicht im 100 mm-Rohr eine Ablenkung von:

$\alpha_1$: 3,47°
3,47°
3,48°

Im Mittel: 3,47°; daraus $\alpha_D = 34{,}7$.

Von der umkrystallisierten Xylose wurden 1,4 g in 12,8 g Wasser gelöst. Die Bestimmung des Ablenkungswinkels ergab:

$\alpha_2$: 1,86°
1,88°
1,88°

Im Mittel: 1,87°; daraus $\alpha_D = 18{,}7$.

### D. Beobachtung des Verlaufs der Hydrolyse durch Ermittlung des Reduktionsvermögens unter gleichzeitiger Bestimmung der Furfurolabspaltung.

3,5744 g Xylan = 2,745 g absolut trockene und aschefreie Substanz wurden im Meßkolben bei 0° mit 230 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,21) versetzt, bei dieser Temperatur unter öfterem Umschütteln $^1/_2$ Stunde gehalten und nach Erwärmen auf 15° auf 250 ccm aufgefüllt. Der Meßkolben wurde dicht verschlossen. Für die folgenden Bestimmungen wurden je 25 ccm abpipettiert, nach Neutralisieren mit Soda und Schütteln mit Tierkohle filtriert und auf 100 ccm aufgefüllt. Für eine Bestimmung der Furfurolabspaltung wurden je 25 ccm (= 0,0686 g Xylan), für eine Bestimmung des Reduktionsvermögens 10 ccm (= 0,03119 g Xylose) entnommen.

### Furfurolabspaltung.

Entnahme I nach 9 Stunden: Die Lösung war dunkelgelb bis olivgrün und klar.

Angewandt: 0,0686 g Xylan.
Gefunden: 0,0746 g und 0,0741 g Phloroglucid.

Im Mittel: 0,0744 g Phloroglucid
= 0,0642 g Xylose + Xylan, berechnet als Xylan.
= 93,62 % „ „ „ „ „

Entnahme II nach 10 Stunden: Die Lösung war etwas dunkler gefärbt als zuvor, aber noch durchscheinend.

Angewandt: 0,0686 g Xylan.
Gefunden: 0,0739 g Phloroglucid
= 0,0638 g Xylose + Xylan, berechnet als Xylan
= 93,0 % „ „ „ „ „ .

Entnahme III nach 12 Stunden: Die Lösung war dunkelgrünlichbraun gefärbt und noch durchscheinend.

Angewandt: 0,0686 g Xylan.
Gefunden: 0,0719 g und 0,0725 g Phloroglucid.
Im Mittel: 0,0723 g Phloroglucid
= 0,0626 g Xylose + Xylan, berechnet als Xylan
= 91,8 % „ „ „ „ „ .

Entnahme IV nach 17 Stunden: Die Lösung war tiefdunkelbraun und undurchsichtig geworden.

Angewandt: 0,0686 g Xylan.
Gefunden: 0,0613 g und 0,0620 g Phloroglucid.
Im Mittel: 0,0617 g Phloroglucid
= 0,538 g Xylose + Xylan, berechnet als Xylan
= 77,9 % „ „ „ „ „ .

## Reduktion.

Entnahme I nach 9 Stunden: Angewandt: 31,19 mg Xylose.

Gefunden: 7,87 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 50,05 mg Cu
= 25,48 mg Xylose
= 81,7 % „ .

Entnahme II nach 10 Stunden:

Gefunden: 8,12 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 51,59 mg Cu
= 26,26 mg Xylose
= 84,2 % „ .

Entnahme III nach 12 Stunden:

Gefunden: 8,77 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 55,76 mg Cu
= 28,4 mg Xylose
= 91,0 % „ .

Entnahme IV nach 17 Stunden:

Gefunden: 7,58 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatlösung
= 48,19 mg Cu
= 24,03 mg Xylose
= 78,0 % „ .

# Über eine Kondensationsreaktion der Ameisensäure.

Von

**Erw. Schwenk.**

(Eingegangen am 2. August 1921.)

Die rein formale Analogie der Formel der Ameisensäure mit der des Formaldehyds findet ihre chemische Bestätigung in einer Reihe von Kondensationsreaktionen, die die Ameisensäure insbesondere unter dem Einfluß des Chlorzinks mit Phenolen eingeht.[1]) Man erhält so Körper der Triphenylmethanreihe, zu deren Entstehung die Ameisensäure das Kohlenstoffatom liefert, welches die in Reaktion tretenden drei Phenolreste verbindet. Eine Kondensationsreaktion, in deren Endprodukt das der Ameisensäure entstammende Kohlenstoffatom zwei Ringsysteme vereinigt, fand M. Scholtz[2]) in der Einwirkung der Ameisensäure auf das $\alpha$-Methylindol, die ohne Anwendung eines Kondensationsmittels zu dem ($\alpha$-Methylindyl)($\alpha$-Methylindoliden)-methan führt.

Daß diese Reaktion nicht beschränkt ist auf die durch besondere Bindungsverhältnisse ausgezeichneten Pyrrolderivate, zeigt das Verhalten des 3-Oxythionaphtens und des Phloroglucins gegen Ameisensäure bei Gegenwart von etwas starker Schwefelsäure.[3])

### 3-Oxythionaphten-1-aldehydthioindogen.

Man löst 3-Oxythionaphten in einem Überschuß möglichst hochprozentiger Ameisensäure auf und versetzt mit der gleichen

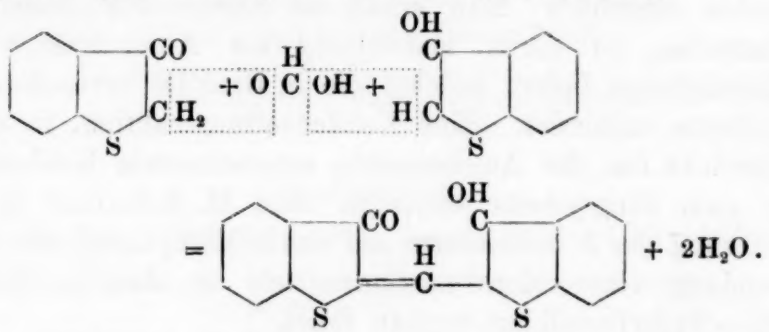
---

[1]) Ber. **26**, 254 (1893); dies. Journ. [2] **23**, 549 (1881); **25**, 277 (1882); Ber. **13**, 546 (1880).

[2]) Ber. **46**, 2145 (1913).

[3]) Es ist nicht weiter untersucht worden, ob die Reaktion allgemeine Geltung hat. Doch kondensiert sich z. B. Indol zu einem roten Körper, und auch Indoxyl reagiert.

Menge konzentrierter Schwefelsäure. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich von selbst, und unter starkem Entweichen von Kohlenoxyd scheidet sich ein roter, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, dessen Abscheidung durch Erwärmen befördert und vervollständigt wird. Durch Umkrystallisieren, z. B. aus Nitrobenzol, erhält man bräunlichrote Nadeln, die bei ca. 270° schmelzen und die Zusammensetzung des 3-Oxythionaphten-1-aldehydthioindogenids zeigten. Sie sind identisch mit dem von P. Friedländer und St. Kielbasinsky[1]) durch Erhitzen des 3-Oxythionaphten-1-aldehyds mit Säuren und dem von P. Friedländer und F. Risse[2]) bei der Einwirkung von Chloroform und Alkali auf 3-Oxythionaphten erhaltenen roten Körper, der das Thioindogenid des 3-Oxythionaphtenaldehyds vorstellt. Die Einwirkung der Ameisensäure auf das 3-Oxythionaphten erfolgt also nach der Gleichung:



Analyse:

7,816 mg gaben 18,817 mg $CO_2$ und 2,28 mg $H_2O$.
7,122 mg gaben 10,53 mg $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_{17}H_{10}O_2S_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 65,8 | 65,7 % |
| H | 3,3 | 3,3 „ |
| S | 20,7 | 20,3 „ . |

Bei der Acetylierung erhält man einen gelben Körper, der aus Benzoesäureäthylester in kleinen, aus Nadeln bestehenden Warzen krystallisiert, bei 211° schmilzt, und dessen Analyse den Eintritt einer Acetylgruppe nachweist.

5,346 mg gaben 6,982 mg $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_{19}H_{12}O_3S_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| S | 18,2 | 17,9 % . |

[1]) Ber. 44, 3099 (1911). [2]) Ber. 47, 1919 (1914).

### Phloroglucin und Ameisensäure.

Bei der in gleicher Weise ausgeführten Reaktion zwischen Phloroglucin und Ameisensäure erhält man einen gelbroten Niederschlag. Nach dem Absaugen und Waschen löst man ihn heiß in möglichst wenig Alkohol, versetzt mit Wasser und läßt die Krystallisation sich in der Kälte vollziehen. Die Substanz fällt als orangefarbenes Pulver aus, das bei 300° noch nicht schmilzt. Analyse des bei 100° getrockneten Körpers:

4,861 mg gaben 9,836 mg $CO_2$ und 2,04 mg $H_2O$.

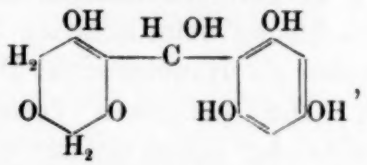
| Berechnet für $C_{13}H_{12}O_7$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 55,71 | 55,2 % |
| H | 4,28 | 4,7 „ . |

Diese Formel $C_{13}H_{12}O_7$ unterscheidet sich von der Formel des erwarteten Phloroglucyl-Phloroglucylidenmethans nur um die Elemente des Wassers. Bei längerem Erhitzen auf etwa 150° im Trockenschrank wird auch tatsächlich 1 Mol. Wasser abgegeben.

0,5167 g gaben nach etwa 10 Stunden Trocknen bei 150° 0,0325 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 6,42 | 6,28 % . |

Nach dem Trocknen erscheint die Substanz etwas dunkler als vorher. Ob man dem bei 100° getrockneten Körper vielleicht die nachstehende Formel zuteilen soll,



um die so sehr erschwerte Abgabe des einen Moleküls Wasser zu kennzeichnen, muß dahingestellt bleiben, da Versuche zur Acylierung der Hydroxyle aus Mangel an Ausgangsmaterial unterblieben sind. Auffällig erscheint es aber, daß sich die Substanz in alkoholischem Alkali mit gelbroter Farbe löst, während sich der oben erwähnte, vom 3-Oxythionaphten abgeleitete Körper damit in ein blau gefärbtes Alkalisalz verwandelt.

# Darstellung von Oxyanthrachinonen aus Nitroanthrachinonen;

von

**Erw. Schwenk.**

(Eingegangen am 2. August 1921.)

Der Ersatz der Nitrogruppe in den Nitroanthrachinonen durch die Hydroxylgruppe zum Zwecke der Gewinnung der technisch wichtigen Oxyanthrachinone ist bisher auf verschiedenen Wegen angestrebt worden. So hat man vorgeschlagen, die Nitrokörper über die Aminokörper durch Diazotieren und Verkochen in die Oxyanthrachinone überzuführen. Ein anderes Verfahren stellt durch Behandlung der Nitrokörper mit alkoholischem Kali die Methyläther der gesuchten Stoffe[1]) und durch Verseifung derselben mit wasserhaltigen Säuren die gewünschten Körper dar. Ein direkter Ersatz der Nitrogruppe durch die Hydroxylgruppe findet beim Erhitzen der Nitroanthrachinone unter Druck mit Pyridin[2]) bzw. mit den Erdalkalihydroxyden statt.[3]) In geringen Mengen als Zwischenprodukt entstehen Oxyanthrachinone beim Erhitzen der Nitrokörper mit Kaliumcarbonat, wobei als Hauptprodukt Dianthrachinonoxyde gebildet werden.[4]) Die genannten Verfahren sind jedoch mangelhaft, denn entweder geben sie nur schlechte Ausbeuten, oder die eingeschlagenen Wege sind umständlich, und die erhaltenen Produkte nicht besonders rein.

Bei der Einwirkung von geschmolzenem sauren Kaliumacetat haben wir beobachtet, daß sich der Austausch der Nitrogruppe gegen die Hydroxylgruppe in guter Ausbeute und ohne Anwendung von Druck vollzieht, wenn man ein Gemisch von Nitroanthrachinon mit saurem Kaliumacetat längere Zeit im

[1]) D.R.P. 75054 u. 77818 von M. L. B. Frdl. III, S. 268 u. IV, S. 304.
[2]) D.R.P. 145238 By. Frdl. VII, S. 188.
[3]) D.R.P. 158891 By. Frdl. VIII, S. 253.
[4]) D.R.P. 283482 Agfa. Frdl. XII, S. 430.

Ölbad auf etwa 170—180° erhitzt. Es ist anzunehmen, daß die Reaktion entsprechend der nachstehenden Gleichung verläuft:

$$C_{14}H_7O_2NO_2 + KOCOCH_3 = C_{14}H_7O_2OCOCH_3 + KNO_2.$$

Das entstehende Acetylderivat wird gleich weiter verseift zu dem Oxykörper, denn es ist uns nicht gelungen, ein Acetyloxyanthrachinon zu fassen. Überdies zeigte ein Versuch mit Diacetylanthrachinon, daß schon ein kurzes Erhitzen mit saurem Kaliumacetat genügt, um die Abspaltung der Acetylgruppen durchzuführen. Auch bei dem Versuch, das Diacetylanthrachinon zu sublimieren, erhält man ein aus Anthrachinon bestehendes Sublimat. Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man diese leichte Abspaltung der Acetylgruppe in Zusammenhang bringt mit der vor einiger Zeit von Dimroth, Friedemann und Kämmerer[1]) hervorgehobenen erschwerten Acetylierbarkeit von $\alpha$-Oxyanthrachinonen.

Die Durchführung des Verfahrens gestaltet sich folgendermaßen.

### 1-Oxyanthrachinon aus 1-Nitroanthrachinon.

10 g 1-Nitroanthrachinon werden mit 200 g Kaliumacetat (es wurde immer technisches benutzt) und 25 g Eisessig gut vermengt und im Kolben mit Steigrohr in einem auf 170—180° geheizten Ölbad etwa 13 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln erhitzt. Aus der Schmelze sublimiert ein Teil des Reaktionsproduktes in den Kolbenhals in gelben Krystallen. Nach Beendigung der Reaktion läßt man erkalten, löst die Schmelze in Wasser auf und saugt den unlöslichen flockigen Anteil ab. Er wird gewaschen und zur weiteren Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst, von geringen Mengen unlöslicher Verunreinigungen abfiltriert und mit Säure gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und nach dem Trocknen zur völligen Reinigung sublimiert. Das Sublimat wird aus Chlorbenzol umkrystallisiert und ist reines 1-Oxy-(erythrooxy)anthrachinon. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt bei Verwendung von technischem 1-Nitroanthrachinon 6,2 g, das sind 70 % der Theorie. Der wie vorstehend beschriebene, gereinigte Körper wurde analysiert.

[1]) Ber. 53, 431 (1920).

6,884 mg gaben 18,856 mg $CO_2$ und 2,27 mg $H_2O$.

| Berechnet für $C_{14}H_8O_3$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 74,98 | 74,7 % |
| H | 3,60 | 3,69 „ . |

1,5-Dioxyanthrachinon aus 1,5-Dinitroanthrachinon.

10 g 1,5-Dinitroanthrachinon gaben beim 15stündigen Erhitzen mit saurem Kaliumacetat 5,9 g gleich 73 % der theoretischen Ausbeute an 1,5-Dioxyanthrachinon (Anthrarufin), das sublimiert und aus Chlorbenzol umkrystallisiert, bei der Analyse die nachstehende Zusammensetzung zeigte.

5,632 mg gaben 14,38 g $CO_2$ und 1,76 mg $H_2O$.

| Berechnet für $C_{14}H_8O_4$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 69,98 | 69,64 % |
| H | 3,36 | 3,50 „ . |

1,8-Dioxyanthrachinon aus 1,8-Dinitroanthrachinon.

10 g 1,8-Dinitroanthrachinon gaben bei der Schmelze mit saurem Kaliumacetat, die wie in den vorstehenden Beispielen durchgeführt wurde, 5,1 g rohes 1,8-Dioxyanthrachinon (Chrysazin) gleich 63,3 % der theoretischen Ausbeute, das durch Sublimation und Umkrystallisieren aus Chlorbenzol gereinigt wurde.

8,628 mg gaben 22,085 mg $CO_2$ und 2,704 mg $H_2O$.

| Berechnet für $C_{14}H_8O_4$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 69,98 | 69,81 % |
| H | 3,36 | 3,51 „ . |

Auch weiter substituierte Nitroanthrachinone scheinen dieser Reaktion zu unterliegen.

Dagegen ließ sich die Umwandlung der Nitrogruppe durch geschmolzenes Kaliumacetat in der Naphtalin- und Benzolreihe nicht erzielen. Nur im Falle der 3-Nitrophtalsäure tritt Reaktion ein, die aber noch nicht näher untersucht wurde. Dieses auffällige Verhalten würde aber mit der Tatsache übereinstimmen, daß Kaufmann und Beiswenger[1]) beim 3-Nitrophtalimid die Austauschbarkeit der Nitrogruppe gegen Anilin festgestellt haben, eine Verwandtschaft, die sich auch in den Formelbildern des 3-Nitrophtalimids und der $\alpha$-Nitroanthrachinone wiederfindet. Die daraus sich ergebende Folgerung, daß z. B. 1,6-Dinitroanthrachinon bei der Kaliumacetatschmelze etwa 1-Oxy-6-nitroanthrachinon geben müßte, konnte nicht geprüft werden.

[1]) Ber. 36, 2497 (1905).

# Die Affinitätsabsättigung der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung.

Von

**J. V. Dubsky.**

III. Mitteilung.[1])

[Experimentell ausgeführt von **P. Aptekmann.**]

(Eingegangen am 23. August 1921.)

Die Frage, ob die Pyridinanlagerung der Metallsalze der Xanthogensäuren $R–O.CS_2Me$ von der Größe, d. h. von dem Volumen des Radikals R abhängig sei, veranlaßte uns, diese Frage noch eingehender, systematisch zu prüfen bei den verschiedensten Nickelsalzen der Xanthogensäuren. Das propylxanthogensaure Nickel, das in schönen, braunen Blättchen krystallisiert, addiert 2 Mol. Pyridin unter Bildung eines grünen, labilen Additionsproduktes. Analoges Verhalten zeigt das butylxanthogensaure Nickel; das blaßgrüne Anlagerungsprodukt ist ebenfalls labil.

Das schöne, braune, prachtvoll gelbgrünlich glänzende amylxanthogensaure Nickel addiert 2 Mol. Pyridin; das blaßgrüne Additionsprodukt ist wieder sehr labil. Das cetylxanthogensaure Nickelsalz bildet schöne, orangegelbe Blättchen; die blaßgrüne Pyridinanlagerungsverbindung ist an der Luft sehr unbeständig und enthält 2 Mol. Pyridin.

Zum Vergleich wurde auch das benzylxanthogensaure Nickel dargestellt, das in schönen, schwarzen Krystallen erhalten wurde. Auch dieses Nickelsalz addiert 2 Mol. Pyridin; das blaßgrüne Anlagerungsprodukt ist jedoch so labil, daß es nur in Pyridinatmosphäre längere Zeit haltbar ist.

---

[1]) II. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **93**, 142 (1916); vgl. auch Diss. Aptekmann, Zürich 1919 (experimentell ausgeführt 1916—1918).

Diese Versuche erwiesen die Tatsache, daß die Pyridinanlagerung von dem Volumen des Radikals R, der Xanthogenate der allgemeinen Formel $R—O—C\overset{\overset{S}{\|}}{—}SMe$, unabhängig sei; die Stabilität der Anlagerungsprodukte nimmt jedoch mit der Größe des Radikals R ab.

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Kobaltixanthogenaten, die kein Pyridin addieren, zeigten die schwarzen amyl-, benzyl- und borneolxanthogensauren Kobaltisalze Anlagerung von 2 Mol. Pyridin. Die braunen Additionsprodukte sind jedoch noch viel unbeständiger, als die der entsprechenden Nickelsalze.[1])

Der leitende Gedanke dieser Arbeit war ferner, zu versuchen, auch tertiäre Alkohole, wie Amylenhydrat,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>C—OH,$$

bzw. Phenole, in die entsprechenden Xanthogensäurederivate überzuführen. Alle diese Versuche führten zu negativen Resultaten, die wir jedoch nicht als völlig abgeschlossen betrachten.

Diese negativen Resultate wären demnach auch eine Bestätigung der Angabe von Hans Meyer[2]), nach der die primären und sekundären Natriumalkoholate, mit Schwefelkohlenstoff und hierauf mit Methyljodid versetzt, in Xanthogensäureester übergehen; tertiäre Alkohole liefern bei gleicher Behandlung die entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe, da ihre Xanthogensäureester unbeständig sind.

L. Tschugaeff[3]) benutzte diese Xanthogensäurereaktion einerseits zur Darstellung charakteristischer Derivate in der Terpenreihe, andererseits zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

H. Kimura[4]) hat die Xanthogenatmethode zur Darstellung des Sesquiterpens angewandt, ausgehend vom Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{25}OH$.

---

[1]) Vgl. auch: Marcel Delépine u. L. Compin, Z. 1921, I. 76.

[2]) Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. III. Aufl., S. 474.

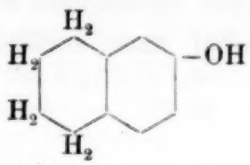
[3]) Ber. 32, 3332 (1899).

[4]) Ber. deutsch pharm. Ges. 19, 369 (1909).

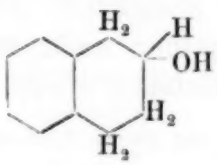
Im Gegensatz zu diesen tertiären Alkoholen bilden analoge sekundäre Alkohole, wie Cyclohexanol $C_6H_{11}.OH$, Borneol $C_{10}H_{17}.OH$, glatt die entsprechenden Xanthogensäurederivate. Das cyclohexanolxanthogensaure Natrium bildet gelbe, das Nickelsalz schöne, braune Krystalle und addiert ebenfalls Pyridin.

Das borneolxanthogensaure Natrium bildet gelbe, das Nickelsalz braune Krystalle und addiert ebenfalls Pyridin.

Eine weitere, schöne Bestätigung unserer Resultate finden wir in der Arbeit von E. Bamberger und W. Lodter.[1]) Von den beiden isomeren Tetrahydro-$\beta$-naphtolderivaten:



I



II

verhält sich die Verbindung I als wahres Phenol und gibt kein Xanthogenat. Die Verbindung II zeigt jedoch das Verhalten eines sekundären Alkohols. Ihre Natriumverbindung fixiert Schwefelkohlenstoff unter lebhafter Reaktionserscheinung und Bildung des ockergelben Natriumxanthogenats; das entsprechende Kupfersalz bildet hellgelbe Krystallkrusten.

Hier seien auch die negativen Versuche der früheren Autoren erwähnt, analog der Kolbeschen Synthese der Salicylsäure, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Phenolnatrium zu einer Thiosalicylsäure zu gelangen. E. Lippmann und F. Fleissner[2]) haben diese Frage schon beim o-Oxychinolin studiert und gelangten zu dem Resultat, daß keine Anlagerung von Schwefelkohlenstoff stattfindet. Hingegen kann man eine Reaktion durch die Zugabe von Alkohol einleiten, indem das entsprechende Kaliumxanthogenat mit dem freien o-Oxychinolin sich umsetzt unter Bildung des Dithiocarbonats.

---

[1]) Ber. **22**, 769 (1889); **23**, 197, 211 (1890).

[2]) Monatsh. f. Chem. **9**, 296 (1888); **13**, 623 (1892).

## Experimenteller Teil.

### Propylxanthogensaures Nickel,

$(CH_3 . CH_2 . CH_2—O . CS_2)_2Ni$.

Eine Lösung von 5 g Nickelsulfat in Wasser wurde in der Kälte mit einer wäßrigen Lösung von 4 g Kaliumpropylxanthogenat versetzt; sogleich fällt ein brauner Niederschlag aus. Derselbe wurde mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und sodann an der Luft getrocknet. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Essigäther. Das zur Analyse verwendete Salz wurde aus Essigäther umkrystallisiert, wobei man schöne, braune Krystallblättchen erhält.

44,38 mg gaben 9,99 mg NiO.

| Berechnet für $Ni(CH_3 . CH_2CH_2O . CS_2)_2$ (Mol.-Gew. 329,3): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ni | 17,83 | 17,69 %. |

### Anlagerung von Pyridin an das propylxanthogensaure Nickel.

Das propylxanthogensaure Nickel ist in Pyridin mit grasgrüner Farbe löslich. Fügt man zu dieser Lösung so viel Wasser hinzu, bis eine bleibende Trübung entsteht, so erstarrt das Ganze nach kurzem Stehen zu einem blaßgrünen Krystallbrei.

Der Krystallbrei wurde in dünner Schicht auf eine Tonplatte gestrichen und so ca. eine Stunde offen liegen gelassen und dann analysiert.

Die Verbindung ist an der Luft unbeständig. Sie behält wohl ihre grüne Farbe einige Wochen bei, selbst wenn man sie an der Luft liegen läßt; das Pyridin wird jedoch allmählich abgegeben und die braune Farbe des Muttersalzes tritt wieder auf.

10,3 mg gaben 0,540 ccm N bei 16° und 724 mm.
22,19 mg „ 3,320 mg NiO.

| Berechnet für $C_8H_{14}O_2S_4Ni + 2(C_5H_5N)$ (Mol.-Gew. 487): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 5,75 | 5,89 % |
| Ni | 12,05 | 11,76 „ . |

### Butylxanthogensaures Nickel,
$(CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2O . CS_2)_2Ni$.

2 g Nickelsulfat, in 10 ccm Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 6 g butylxanthogensaurem Kalium in 20 g Wasser versetzt. Es entsteht ein gelber Niederschlag. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, sodann an der Luft trocknen gelassen. Das zur Analyse verwendete Salz wurde zweimal aus Essigäther umkrystallisiert, wobei man schöne braune Krystalle erhält.

Die Analyse des Nickelbutylxanthogenats ergab zweiwertiges Nickel der Formel $Ni(S_2C.OC_4H_9)_2$.

18,25 mg gaben 3,85 mg NiO.

| Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2S_4Ni$ (Mol.-Gew. 357,2): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ni | 16,43 | 16,58 %. |

### Anlagerung von Pyridin an das butylxanthogensaure Nickel,
$(CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2O . CS_2)_2Ni + 2(C_5H_5N)$.

Das butylxanthogensaure Nickel ist in Pyridin mit grasgrüner Farbe löslich. Fügt man zu dieser Lösung unter Umrühren so viel Wasser hinzu, bis eine bleibende Färbung entsteht, so erstarrt das Ganze nach kurzem Stehen zu einem blaßgrünen Krystallbrei. Das Salz wurde im Exsiccator in Pyridinatmosphäre auf einer Tonplatte getrocknet und vor der Analyse ca. 1 Stunde an der Luft liegen gelassen.

9,17 mg gaben 0,470 ccm N bei 17° und 720 mm.
16,90 mg „ 2,40 mg NiO.

| Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2S_4Ni + 2(C_5H_5N)$ (Mol.-Gew. 515): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 5,44 | 5,71 % |
| Ni | 11,4 | 11,16 „ . |

### Amylxanthogensaures Nickel,
$(CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2O . CS_2)_2Ni$.

Eine Lösung von 2,5 g Nickelsulfat in 10 ccm Wasser wurde in der Kälte mit einer Lösung von 6,5 g amylxanthogensaurem Kalium in 15 ccm Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein gelbbrauner Niederschlag. Derselbe wurde mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, sodann an der Luft trocknen ge-

lassen. Die Verbindung ist an der Luft unveränderlich. Sie ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther und Schwefelkohlenstoff. Das zur Analyse verwendete Salz wurde zweimal aus heißem Essigäther umkrystallisiert, wobei man schöne braune, prachtvoll gelbgrünlich glänzende Blättchen erhält.

Die Analyse des Nickelamylxanthogenats ergab zweiwertiges Nickel der Formel $(CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2O.CS_2)_2Ni$.

19,47 mg gaben 3,8 mg NiO.

| Berechnet für $C_{12}H_{22}O_2S_4Ni$ (Mol.-Gew. 385): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ni | 15,25 | 15,33 %. |

## Anlagerung von Pyridin an das amylxanthogensaure Kobalt.

Zur Darstellung des amylxanthogensauren Kobalts wurden 2 g Kobaltchlorid in 25 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 4 g amylxanthogensaurem Kalium in 15 g Wasser versetzt. Es entsteht ein schwarzer Niederschlag. Derselbe ist gut löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Das Kobaltsalz wurde mehrmals aus Benzol umkrystallisiert.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde das amylxanthogensaure Kobalt in wenig Pyridin gelöst, und die Lösung im Exsiccator verdunsten gelassen. Man erhält einen braunen Krystallbrei. Derselbe wurde auf die Tonplatte gebracht.

Vor der Analyse wurde das Salz an der Luft $^3/_4$ Stunden getrocknet und sofort analysiert.

Dieses Salz ist, wie alle Pyridinanlagerungen, sehr unbeständig.

9,99 mg gaben 0,376 ccm N bei 20° und 725 mm.
26,79 mg „ 6,09 mg $CoSO_4$.

| Berechnet für $(C_4H_9.CH_2O.CS_2)_3Co + 2(C_5H_5N)$ (Mol.-Gew. 706,6): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 3,96 | 4,18 % |
| Ni | 8,36 | 8,63 „ . |

## Anlagerung von Pyridin an das amylxanthogensaure Nickel,

$(CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2O.CS_2)_2Ni + 2(C_5H_5N)$.

Das amylxanthogensaure Nickel löst sich in Pyridin mit blaßgrüner Farbe auf. Die Lösung wurde tropfenweise mit

Wasser versetzt und so lange mit einem Glasstab umgerührt, bis sie zu einem Krystallbrei erstarrte. Der Krystallbrei wurde in dünner Schicht auf eine Tonplatte gestrichen und so eine Stunde offen liegen gelassen. Hierauf wurde das blaßgrüne Produkt sofort der Analyse unterworfen.

9,47 mg gaben 0,461 ccm N bei 17° und 728 mm.
18,79 mg „ 2,54 mg NiO.

| | Berechnet für $C_{12}H_{22}O_2S_4Ni + 2(C_5H_5N)$ (Mol.-Gew. 543): | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 5,16 | 5,48 % |
| Ni | 10,81 | 10,62 „ . |

### Cetylxanthogensaures Nickel,
$[CH_3(CH_2)_{14} . CH_2O . CS_2]_2Ni$.

7,2 g Cetylalkohol wurden in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und die klare Lösung mit 1,6 g Kaliumhydroxyd versetzt; nach einigen Stunden erhält man eine breiartige gelbe Masse. Diese wurde auf einer Tonplatte über Schwefelsäure getrocknet. In Wasser und Benzol ist das Salz sehr schwer löslich, dagegen etwas löslich in heißem Essigäther, Toluol, Pyridin und besonders in heißem Aceton; aus dieser Lösung krystallisiert ein schönes weißes Salz aus. Das Salz wurde in heißem Aceton gelöst, und die Lösung mit Nickelsulfatlösung versetzt. Man erhielt einen orangegelben Niederschlag. Der Niederschlag war in Schwefelkohlenstoff, Äther, Essigäther löslich. Aus heißem Essigäther einigemal umkrystallisiert, erhielt man schöne orangegelbe Blättchen. Diese wurden auf Ton im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

12,41 mg gaben 1,316 mg NiO.

| Berechnet für $C_{34}H_{66}O_2S_4Ni$ (Mol.-Gew. 693): | Gefunden: |
|---|---|
| Ni 8,48 | 8,62 %. |

### Anlagerung von Pyridin an das cetylxanthogensaure Nickel,
$[CH_3(CH_2)_{14} . CH_2O . CS_2]_2Ni + 2(C_5H_5N)$.

Das cetylxanthogensaure Nickel wurde in Pyridin gelöst, und die blaßgrüne Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis ein grünes Salz ausfiel. Dieses wurde abgesaugt und auf der Tonplatte im Exsiccator über Pyridin getrocknet.

Die Verbindung ist an der Luft sehr unbeständig. Das Anlagerungsprodukt wurde analysiert, ohne es an der Luft trocknen zu lassen.

11,59 mg gaben 0,537 ccm N bei 16° und 735 mm.

| Berechnet für $C_{34}H_{66}O_2S_4Ni + 4(C_5H_5N)$ (Mol.-Gew. 1009): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 5,55 | 5,29 %. |

Das Anlagerungsprodukt wurde 20 Minuten an der Luft getrocknet.

11 mg gaben 0,345 ccm N bei 16° und 727 mm.
11,89 mg gaben 0,370 ccm N bei 16° und 729 mm.
18,85 mg „ 1,62 mg NiO.

| Berechnet für $C_{34}H_{66}O_2S_4Ni + 2(C_5H_5N)$ (Mol.-Gew. 851): | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| N | 3,29 | 3,46 | 3,52 % |
| Ni | 6,90 | 6,75 | — „ . |

## Cetylxanthogensaures Kobalt,

$[CH_3(CH_2)_{14}.CH_2O.CS_2]_3Co$.

3 g krystallisiertes Kobaltchlorid wurden in 20 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 9 g cetylxanthogensaurem Kalium in 50 g heißem Aceton versetzt, das Ganze wurde nachher gut abgekühlt.

Der in einigen Stunden entstandene grünliche, körnige Niederschlag wurde abfiltriert und in Benzol gelöst. Das Salz ist ferner gut löslich in Schwefelkohlenstoff und Alkohol.

Die Analyse des aus Benzol dreimal umkrystallisierten und über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

31,4 mg gaben 4,51 mg $CoSO_4$.

| Berechnet für $[CH_3(CH_2)_{14}.CH_2O.CS_2]_3Co$ (Mol.-Gew. 1010,4): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Co | 5,82 | 5,46 %. |

## Benzylxanthogensaures Natrium,

$C_6H_5.CH_2O.CS.SNa$.

3 g Natrium wurden in 45 g Benzylalkohol unter Erhitzen auf dem Wasserbade aufgelöst, die Lösung abgekühlt. Die kalte Lösung wurde nachher mit reinem Schwefelkohlenstoff in kleinen Portionen versetzt und gut ausgeschüttelt, bis die Flüssigkeit

nicht mehr alkalisch reagierte. Es entsteht sofort ein Niederschlag. Das Ganze wurde in einem Kolben am Rückflußkühler 3 Stunden erhitzt. Nach der Abkühlung wurde der Niederschlag abgesaugt, die Mutterlauge so lange mit Äther versetzt, bis sich ein weißer Niederschlag gebildet hatte. Derselbe wurde abgesaugt, einen Tag lang auf der Tonplatte über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

10,58 mg gaben 3,68 mg $Na_2SO_4$.

| Berechnet für $C_8H_7OS_2Na$ (Mol.-Gew. 206,14): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Na | 11,16 | 11,26 %. |

Benzylxanthogensaures Kalium, $C_6H_5.CH_2O.CS.SK$.

5 g Kaliumhydroxyd wurden in 60 g Benzylalkohol unter Erhitzen auf dem Wasserbade aufgelöst und die Lösung erkalten gelassen. Die kalte Lösung wurde nachher mit reinem Schwefelkohlenstoff in kleinen Portionen versetzt und gut umgeschüttelt, bis die Flüssigkeit nicht mehr auf Alkali reagiert, worauf die Flüssigkeit langsam im Eiskasten abgekühlt, über Nacht stehen gelassen wird. Es scheidet sich ein gelbliches Salz aus. Dieses ist gut löslich in Wasser und Alkohol und sehr schwer löslich in Äther. Das Salz wurde abgesaugt und einigemal aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Schwefelkohlenstofflösung enthält noch sehr viel Kaliumsalz. Da das Kaliumsalz in Äther sehr schwer löslich ist, versetzt man die Lösung mit trockenem Äther, bis sich ein gelbliches Salz nicht mehr ausscheidet.

Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes, mit einer wäßrigen Kupferchloridlösung versetzt, gibt einen schwarzbraunen Niederschlag, der nach wenigen Minuten gelb wird. Mit Nickelsulfat erhält man einen braunen und mit Zinksulfat einen weißen Niederschlag.

11,50 mg gaben 4,56 mg $K_2SO_4$.

| Berechnet für $C_8H_7OS_2K$ (Mol.-Gew. 222,24): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| K | 17,60 | 17,79 %. |

Benzylxanthogensaures Kobalt,

$(C_6H_5 . CH_2O . CS_2)_3Co$.

1,8 g Kobaltchlorid wurden in 25 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 4 g benzylxanthogensaurem Kalium in 15 g

Wasser versetzt. Es entsteht ein schwarzer, körniger Niederschlag. Derselbe ist gut löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, aber unlöslich in Wasser. Der Niederschlag wurde einigemal aus Benzol umkrystallisiert; man erhält schwarze, glänzende Krystalle, aber die Lösung besitzt eine tiefgrüne Farbe.

51,79 mg gaben 13,04 mg $CoSO_4$.

| Berechnet für $C_{24}H_{21}O_3S_6Co$ (Mol.-Gew. 608,4): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Co | 9,69 | 9,57 % . |

## Anlagerung von Pyridin an das benzylxanthogensaure Kobalt,

$(C_6H_5 . CH_2O . CS_2)_3Co + 2(C_5H_5N)$.

Benzylxanthogensaures Kobalt ist in Pyridin sehr gut löslich. Man läßt die konzentrierte braune Pyridinlösung verdunsten und trocknet die erhaltenen braunen Krystalle auf der Tonplatte.

Das Anlagerungsprodukt scheint sowohl in Pyridinatmosphäre wie auch an der Luft unbeständig zu sein. Das Produkt wurde im Exsiccator getrocknet und vor der Analyse ca. eine Stunde an der Luft liegen gelassen.

20,01 mg gaben 0,596 ccm N bei 21° und 732 mm.
18,49 mg „ 0,536 ccm N bei 20° und 736 mm.
37,43 mg „ 7,89 mg $CoSO_4$.

| Berechnet für $C_{24}H_{21}O_3S_6Co + 2(C_5H_5N)$ (Mol.-Gew. 766): | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| N | 3,65 | 3,33 | 3,27 % |
| Co | 7,69 | 8,01 | — „ . |

## Benzylxanthogensaures Nickel,

$(C_6H_5 . CH_2O . CS_2)_2Ni$.

Eine Lösung von 2,5 g Nickelsulfat in 10 ccm Wasser wurde in der Kälte mit einer Lösung von 6 g Natriumbenzylxanthogenat in 15 ccm Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein gelbbrauner, amorpher Niederschlag.

Derselbe wurde mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen, sodann an der Luft trocknen gelassen. Die Verbindung ist an der Luft unveränderlich. Sie ist in Wasser unlöslich, dagegen gut löslich in Benzol, Essigäther und Schwefel-

kohlenstoff. Die Schwefelkohlenstofflösung ist tiefbraun gefärbt. Es ist zu bemerken, daß die frisch dargestellte Verbindung bedeutend besser löslich ist in den genannten Solvenzien als jene, die bereits längere Zeit gestanden ist. Das zur Analyse verwendete Salz wurde aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, wobei man schöne schwarze Krystalle erhält.

Die Analyse des Nickelbenzylxanthogenats ergab zweiwertiges Nickel, der Formel $(C_6H_5.CH_2O.CS_2)_2Ni$ entsprechend.

Zur Analyse wurde das Salz aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

12,84 mg gaben 2,28 mg NiO.

| Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2S_4Ni$ (Mol.-Gew. 425): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ni | 13,81 | 13,96 %. |

### Anlagerung von Pyridin an das benzylxanthogensaure Nickel,

$(C_6H_5 . CH_2O . CS_2)_2Ni + 2(C_5H_5N)$.

Das benzylxanthogensaure Nickel ist in Pyridin mit grasgrüner Farbe löslich. Fügt man zu dieser Lösung so viel Wasser hinzu, bis eine bleibende Trübung entsteht, und reibt man während des Zufügens des Wassers mit dem Glasstab, so erstarrt das Ganze nach kurzem Stehen zu einem grünen Krystallbrei. Ist die Pyridinlösung verdünnt, so fällt durch Zufügen von Wasser ein grüner Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt und auf einer Tonplatte im Exsiccator über Pyridin getrocknet.

Nach 4 Stunden wurde das Salz analysiert. In Pyridinatmosphäre ist das Salz längere Zeit haltbar.

10,31 mg gaben 0,487 ccm N bei 20° und 729 mm.
18,15 mg „ 2,24 mg NiO.

| Berechnet für $C_6H_{14}O_2S_4Ni + 2(C_5H_5N)$ (Mol.-Gew. 583): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 4,81 | 5,28 % |
| Ni | 10,06 | 9,69 „ . |

### Cyclohexanolxanthogensaures Kalium,

$C_6H_{11}O . CS . SK$.

2 g Kaliumhydroxyd wurden unter Erhitzen auf dem Wasserbade in 10 g Cyclohexanol gelöst. Die Lösung erstarrt

beim Abkühlen zu einem gelben Krystallbrei. Dieser wurde allmählich mit 40 g Schwefelkohlenstoff und ca. 60 g Äther versetzt, gut umgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Es fällt ein gelber Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen.

Der Niederschlag ist in Wasser und Alkohol gut löslich.

Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit einer Kupferchloridlösung entsteht ein brauner Niederschlag, der nach wenigen Sekunden gelb wird. Zur Analyse wurde das Salz aus Wasser umkrystallisiert.

8,51 mg gaben 3,50 mg $K_2SO_4$.

| Berechnet für $C_6H_{11}O.CS_2K$ (Mol.-Gew. 214,24): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| K | 18,25 | 18,45 % . |

### Cyclohexanolxanthogensaures Nickel, $(C_6H_{11}O.CS_2)_2Ni$.

Eine Lösung von 2,2 g Nickelsulfat in 10 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 5,2 g cyclohexanolxanthogensaurem Natrium in 20 g Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein gelbbrauner Niederschlag; derselbe wurde mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, sodann an der Luft trocknen gelassen. Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton, Äther, Essigäther und Schwefelkohlenstoff löslich. Alle Lösungen sind braun gefärbt.

Für die Analyse wurde das Salz mehrmals aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, wobei man schöne braune Krystalle erhält.

27,01 mg gaben 4,88 mg NiO.

| Berechnet für $Ni(C_6H_{11}O.CS_2)_2$ (Mol.-Gew. 408,8): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ni | 14,34 | 14,37 % . |

### Borneolxanthogensaures Natrium, $C_{10}H_{17}O.CS_2Na$.

30 g Borneol wurden in einer Mischung von 20 g wasserfreiem Ligroin und 16 g wasserfreiem Benzol unter Erhitzen auf dem Ölbade gelöst und die heiße Lösung mit 4 g Natrium versetzt.

Nach 8 stündigem Erhitzen ging das Natrium in Lösung. Dieselbe wurde in eine Porzellanschale gebracht und über

Nacht stehen gelassen. Nach Verdunsten des Lösungsmittels erhält man weiße Krystalle,

Das Borneolnatrium wurde mit 75 g Schwefelkohlenstoff versetzt und ca. 2 Stunden geschüttelt; dabei verwandelt sich die weiße Farbe des Natriumsalzes in eine intensiv gelbe Farbe des Xanthogenats. Läßt man das Ganze über Nacht stehen, so erstarrt es zu einem gelben Krystallbrei. Derselbe wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Das Salz ist in Alkohol und Wasser sehr gut löslich; schwer löslich in Äther.

Die Analyse des aus Wasser zweimal umkrystallisierten, über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

28,27 mg gaben 7,74 mg $Na_2SO_4$.

| Berechnet für $C_{10}H_{17}O.CS_2Na$ (Mol.-Gew. 252,3): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Na | 9,13 | 8,88 % . |

### Borneolxanthogensaures Nickel, $(C_{10}H_{17}O.CS_2)_2Ni$.

2 g Nickelsulfat, in 10 ccm Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 7 g borneoxanthogensaurem Natrium, in 20 g Wasser gelöst, versetzt. Es entsteht sofort ein gelbbrauner Niederschlag. Derselbe wurde mehrere Male mit Wasser gewaschen, sodann an der Luft getrocknet. Das Salz ist in Alkohol, Äther, Essigäther und Schwefelkohlenstoff löslich. Das zur Analyse verwendete Salz wurde zweimal aus Essigäther umkrystallisiert, wobei man braune Krystalle erhält.

Die Analyse des Nickelborneolxanthogenats ergab zweiwertiges Nickel von der Formel $(C_{10}H_{17}O.CS_2)_2Ni$.

24,95 mg gaben 3,61 mg NiO.

| Berechnet für $C_{22}H_{34}O_2S_4Ni$ (Mol.-Gew. 517): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ni | 11,35 | 11,37 % . |

### Anlagerung von Pyridin an das borneolxanthogensaure Kobalt.

Zur Darstellung des borneolxanthogensauren Kobalts wurden 3 g krystallisiertes Kobaltchlorid in 20 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 9 g borneolxanthogensaurem Kalium in 50 g Wasser versetzt.

Das aus Benzol einigemal umkrystallisierte borneolxanthogensaure Kobalt wurde in möglichst wenig Pyridin gelöst, und die Lösung auf einem Uhrglas im Exsiccator verdunsten gelassen. Nach einigen Stunden erstarrte die Pyridinlösung zu einem braunen Krystallbrei. Derselbe wurde auf eine Tonplatte gestrichen und vor der Analyse $^3/_4$ Stunden an der Luft trocknen gelassen und sofort analysiert.

Das Salz ist sehr unbeständig.

13,87 mg gaben 0,386 ccm N bei 25° und 725 mm.

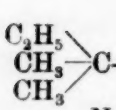
| | Berechnet für $(C_{10}H_{17}O.CS_2)_3Co + 2(C_5H_5N)$ (Mol.-Gew. 904,1): | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 3,09 | 3,12 %. |

## Versuche zur Darstellung des Xanthogenats des Amylenhydrats.

a) 2 g Natrium wurden mit einer Mischung von 25 g Amylenhydrat und 20 g wasserfreiem Toluol versetzt. Das Ganze wurde in einem Ölbade ca. 15 Stunden zum ruhigen Sieden erhitzt, wobei die größte Menge des Natriums in Lösung ging. Die erhaltene Lösung wurde vom Natrium abgegossen und erkalten gelassen; alsdann trägt man in dieselbe unter Umschütteln ca. 50 g Schwefelkohlenstoff ein; das Ganze wurde über Nacht stehen gelassen. Es scheiden sich aus der Lösung gelbe Krystalle aus, die abgesaugt werden.

Das Filtrat wurde gut abgekühlt und mit absolutem Äther langsam versetzt; nach einer Viertelstunde scheiden sich prachtvolle gelbe Krystalle aus. Dieselben wurden abgesaugt, auf einer Tonplatte abgepreßt, über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet und analysiert. Das Salz ist in Alkohol und Wasser leicht, in Äther schwer löslich. Die Analyse des über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

18,54 mg gaben 6,52 mg $Na_2SO_4$.
11,68 mg „ 4,14 mg $Na_2SO_4$.
0,1602 g „ 0,3190 g $BaSO_4$.

| | Berechnet für  (Mol.-Gew. 186,24): | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| Na | 12,3 | 11,4 | 11,5 % |
| S | 34,44 | 27,42 | — „ . |

b) $2^1/_2$ g Natrium wurden mit einer Mischung von 15 g Amylenhydrat und 20 g Toluol versetzt. Das Ganze wurde in einem Ölbade ca. 4 Stunden erhitzt; dabei wird das Natrium aufgelöst. Die Lösung wurde abgekühlt; sie erstarrt zu einem braunen Brei. Dieser wurde mit Schwefelkohlenstoff so lange versetzt, bis die braune Farbe sich in eine gelbe umwandelt. Nach einigen Stunden wurde das gelbe Salz abgesaugt und auf der Tonplatte getrocknet.

Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit $NiSO_4$ einen braunen Niederschlag; derselbe wurde zweimal aus Essigäther umkrystallisiert, die schönen braunen Krystalle analysiert.

36,13 mg gaben 8,47 mg NiO.

| Berechnet für $C_{12}H_{22}O_2S_4Ni$ (Mol.-Gew. 385): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ni | 15,2 | 18,42 % . |

Das Nickelsalz wurde in Pyridin gelöst und die blaßgrüne Lösung mit Wasser so lange versetzt, bis ein grünes Salz ausfällt. Dieses wurde abgesaugt und auf der Tonplatte getrocknet.

10,81 mg gaben 0,569 ccm N bei 18° und 747 mm.
13,29 mg „ 0,748 ccm N bei 17° und 726 mm.
22,7 mg „ 36,90 mg NiO.

| Berechnet für $C_{12}H_{22}O_2S_4Ni + 2(C_5H_5N)$ (Mol.-Gew. 543): | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| N | 5,16 | 6,07 | 6,33 % |
| Ni | 10,8 | 12,77 | — „ . |

Diese Resultate sprechen eindeutig dafür, daß das Amylenhydrat als tertiärer Alkohol kein normales Xanthogenat ergibt; es gelang uns vorläufig noch nicht, die Natur der vorliegenden Verbindung klarzulegen. Wahrscheinlich sind die analysierten Salze auch nicht rein, bzw. einheitlich gewesen.

## Versuche zur Darstellung von phenolxanthogensaurem Natrium.

1. 10 g Phenolnatrium wurden mit viel Schwefelkohlenstoff zusammengebracht und in einem Kolben am Rückflußkühler ca. 30 Stunden lang erhitzt. Dann wurde der überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand im Wasser aufgelöst. Eine Probe, mit Kupfersulfat versetzt, hat einen schwarzen, mit Eisenchlorid einen braunschwarzen

Niederschlag ergeben. Die beiden Niederschläge sind in Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff unlöslich.

2. 6 g Phenol wurden in der Kälte in überschüssigem Schwefelkohlenstoff (ca. 50 g) gelöst und die Lösung mit 3 g festem NaOH versetzt. Die Mischung wurde in einem Kolben am Rückflußkühler 5 Stunden lang gekocht. Es bildet sich ein gelbliches, weißes Pulver; dasselbe wurde abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff mehrmals gut gewaschen und auf der Tonplatte getrocknet.

0,1550 g gaben 0,0790 g $Na_2SO_4$.
0,2732 g „ 0,5360 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_7H_5OS_2Na$ (Mol.-Gew. 192): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Na | 11,97 | 16,5 % |
| S | 33,4 | 26,95 „ . |

3. 3 g Phenol wurden in der Kälte in 30 g Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung mit 1,6 g KOH versetzt. Das Ganze wurde in einem Kolben am Rückflußkühler ca. 5 Stunden lang gekocht. Es bildet sich ein gelbliches Pulver; dasselbe wurde abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und auf der Tonplatte getrocknet.

0,1077 g gaben 0,0492 g $K_2SO_4$.
0,2698 g „ 0,5216 g $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_7H_5OS_2K$ (Mol.-Gew. 208): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| K | 18,77 | 20,52 % |
| S | 30,8 | 26,5 „ . |

4. 16 g Phenol wurden in überschüssigem Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung mit 6,8 g NaOH versetzt. Die Mischung wurde in einem Kolben am Rückflußkühler 12 Stunden lang gekocht. Es bildete sich ein gelbliches Pulver; dasselbe wurde abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff gewaschen.

1 g des Natriumsalzes wurde mit 1 ccm Alkohol übergossen; nur ein kleiner Teil bleibt ungelöst. Man filtriert die Lösung von dem Rückstand ab und versetzt sie mit 5—8 ccm Äther; es fällt ein feinkrystallinischer Niederschlag aus (0,3 g). Derselbe wurde dekantiert, auf Ton abgepreßt, 5 Minuten evakuiert und nachher analysiert.

0,1118 g, im Exsiccator über Nacht stehen gelassen, haben 0,0038 g abgenommen (3,4 %).
0,1118 g gaben 0,046 g $Na_2SO_4$.
Gefunden: 13,9 % Na.

Eine Schwefelbestimmung ergab keinen Schwefelgehalt. 2 g des Natriumsalzes wurden in 2,5 ccm Wasser gelöst, und die Lösung filtriert; nach 2 Tagen erhielt man beim Verdunsten der Lösung einen Krystallbrei; derselbe wurde auf der Tonplatte getrocknet. Schmp. 60—62°.

0,0986 g gaben 0,0466 g $Na_2SO_4$.

Gefunden: 16,3% Na.

5. $^1/_2$ g des Natriumsalzes wurde in 2 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,3 g Kupfersulfat in 2 ccm Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein braunschwarzer Niederschlag. Derselbe wurde abgesaugt und auf der Tonplatte abgepreßt. Er ist unlöslich in Äther, Essigäther, Aceton, Methylalkohol und Pyridin.

11,11 mg gaben 6,72 mg CuO.

Gefunden: 48,3% Cu.

6. $^1/_2$ g des Natriumsalzes wurde in 2 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,2 g Eisenchlorid in 2 ccm Wasser versetzt. Es entsteht ein braunroter Niederschlag. Derselbe wurde abgesaugt und auf der Tonplatte getrocknet. Er ist unlöslich in Aceton, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Pyridin.

7. In einer Druckflasche wurden 2,8 g NaOH und 5 g Phenol mit 5 g Schwefelkohlenstoff versetzt und auf dem Wasserbade 4 Stunden lang erhitzt. Es bildet sich eine gelbe Masse. Diese wurde so lange mit Äther gewaschen, bis die ätherische Lösung farblos erscheint. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst, wobei nur ein Teil in Lösung geht. Die alkoholische Lösung wird mit Äther gefällt. Ein gelbgrüner Niederschlag fällt aus; dieser wurde abgesaugt. Nach 2 Stunden scheidet sich aus der alkoholisch-ätherischen Lösung eine krystallinische, weiße Masse ab.

7,01 mg gaben 6,13 mg $Na_2SO_4$.

| Berechnet für $C_7H_5OS_2Na$ (Mol.-Gew. 192): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Na | 11,97 | 28,3%. |

8. Ein Gemisch von 2,8 g NaOH, 5 g Phenol und ca. 15 g Schwefelkohlenstoff wurde 4 Stunden lang unter Druck (im Autoklaven) bei 140—150° erhitzt. Man erhält ein gelbes Pulver und eine braune Lösung. Die Lösung wurde abfiltriert

und der Rückstand auf der Tonplatte getrocknet. Ausbeute: 3 g eines dunkelgelben Pulvers. Dasselbe wurde gut mit Äther gewaschen und wieder auf der Tonplatte getrocknet. Es ist sehr leicht löslich in Wasser; die Lösung ist gelb gefärbt; am Spatel brennt es und hinterläßt nach dem Glühen einen schwarzen Rückstand. Mit Eisenchlorid erhält man einen schwarzen Niederschlag, welcher in Pyridin leicht löslich ist.

Mit Kupfersulfat fällt ein braunschwarzer Niederschlag aus; derselbe ist ebenfalls in Pyridin löslich.

Mit Zinksulfat erhält man einen orangegelben Niederschlag. Die Analyse des Natriumsalzes ergab:

9,888 mg gaben 9,24 mg $Na_2SO_4$.

Gefunden: 30,3% Na.

### Versuche zur Darstellung von glykolxanthogensaurem Natrium.

1. 2 g Natrium wurden in 10 g Glykol gelöst und die erwärmte Lösung in kaltem Wasser abgekühlt, wobei die Lösung sofort zu einem Brei erstarrte; derselbe wurde mit ca. 50 g Schwefelkohlenstoff versetzt, und das Ganze in einem Kolben am Rückflußkühler 4 Stunden lang gekocht. Man erhält eine gelbe Lösung und einen gelben Niederschlag.

Die Lösung gibt mit Kupferchlorid keinen Niederschlag; dagegen gibt die wäßrige Lösung des Niederschlages mit Kupferchlorid einen braunen Niederschlag. Dieser ist in Benzol, Essigäther, Äther, Toluol unlöslich, etwas löslich in Pyridin mit brauner Farbe.

2. 0,6 g Natrium wurden in einer Mischung von 5 g Glykol und 10 g Toluol gelöst und die abgekühlte Lösung unter Umrühren mit 25—30 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Das Reaktionsprodukt wurde in einer Kältemischung über Nacht stehen gelassen. Aus der Lösung scheidet sich eine gelbe, ölige Masse aus, welche von der oberen Schicht getrennt und mit Wasser versetzt wurde. Die so verdünnte Lösung gibt mit $NiSO_4$ einen braunen Niederschlag, der in Pyridin mit brauner Farbe teilweise löslich ist.

Mit Kupferchlorid erhält man einen braunen Niederschlag; derselbe ist aber anorganischer Natur und brennt nicht am Spatel.

3. 1 g Natrium wurde in 5 g Glykol gelöst und die Lösung in kaltem Wasser abgekühlt. Die Lösung wurde im Autoklaven mit 25 g Schwefelkohlenstoff versetzt und das Gemisch bei 100° ca. 7 Stunden erhalten. Das Reaktionsprodukt ist eine schwach gelbe Lösung und eine gelbbraune Masse. Beim Versetzen der Lösung mit Äther fällt kein Niederschlag aus. Die wäßrige Lösung der Masse gibt mit $CuSO_4$ einen braunen Niederschlag.

4. 1 g Natrium wurde in 5 g Glykol langsam aufgelöst und die Lösung ein paar Stunden in einer Kältemischung gehalten, bis die Lösung zu einem Brei erstarrte. Der Brei wurde in dünner Schicht auf eine Tonplatte gestrichen und im Exsiccator über Schwefelsäure 2 Tage lang getrocknet. Die vollständig getrocknete Masse wurde mit 40 g Schwefelkohlenstoff versetzt und das Ganze im Autoklaven bei 60° ca. 7 Stunden lang erhitzt. Man erhält, wie beim dritten Versuch, eine gelbe Flüssigkeit und eine gelbbraune Masse. Die Lösung gibt mit $CuSO_4$-Lösung keinen Niederschlag. Die wäßrige Lösung der Masse gibt mit $NiSO_4$ einen braunen Niederschlag; dieser wurde abgesaugt und auf einer Tonplatte getrocknet. Der Niederschlag ist in Benzol, Essigäther unlöslich, in Pyridin mit brauner Farbe löslich.

Mit Kupfersulfat erhält man ebenfalls einen braunen Niederschlag.

5. 4 g Natrium wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und 5,2 g Glykol hinzugefügt. Das Ganze wurde in einen Fraktionierkolben gebracht und der Alkohol im Wasserstoffstrom abdestilliert.

Zuerst wurde der Alkohol bei 70—80° verjagt und dann ließ man die Temperatur langsam auf 150—160° steigen. Die letzten Reste des Alkohols wurden im Vakuum im Wasserstoffstrom bei dieser Temperatur entfernt.

4 g des erhaltenen Dinatriumglykolats wurden im Exsiccator über Schwefelsäure 2 Tage lang getrocknet und nachher fein pulverisiert. Das Glykolat wurde nun mit 70 g Schwefelkohlenstoff versetzt und die Mischung 24 Stunden lang im Autoklaven bei 60° erhitzt. Man erhält eine gelbe Lösung und ein gelbes Pulver. Die wäßrige Lösung des Pulvers gibt mit $CuSO_4$ einen schwarzbraunen Niederschlag. Dieser ist

teilweise mit brauner Farbe in Pyridin löslich. Die Pyridinlösung wurde tropfenweise mit Wasser unter Umrühren versetzt; dabei erstarrte die Lösung zu einem braunen Brei. Dieser wurde auf einer Tonplatte getrocknet und analysiert. Das Anlagerungsprodukt wurde vor der Analyse ca. eine Stunde an der Luft stehen gelassen.

11,26 mg gaben 0,767 ccm N bei 18° und 731 mm.
Gefunden: 7,68% N.

Die zahlreichen, vielfach variierten Versuche zur Darstellung des Xanthogenats, ausgehend vom Phenol, führten also nicht zum Ziel. Dies ist eine Bestätigung der Angabe von Hans Meyer[1]), daß tertiäre Alkohole keine beständigen Xanthogenderivate geben.

Die negativen Resultate bei der Darstellung des Glykolxanthogenats entsprechen den früheren vergeblichen Versuchen von Ragg zur Darstellung der Glycerinxanthogenate, bei denen reine Produkte ebenfalls nicht erhalten wurden.

Zürich und Groningen, Chem. Universitätslaboratorien.

---

[1]) Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. III. Aufl., S. 474.